

**Universidad Autónoma de Madrid**  
**Facultad de Ciencias**  
**Departamento de Química Física Aplicada**

***Preparación de electrodos para pilas de  
combustible poliméricas (PEMFC) basados en Pt  
y aleaciones Pt-Co por medio de electrodeposición***

***Antonio José Martín Fernández***

***Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y  
Tecnológicas (CIEMAT), Madrid, España.***

***Madrid, junio de 2009***



***Preparación de electrodos para pilas de combustible  
poliméricas (PEMFC) basados en Pt y aleaciones Pt-Co por  
medio de electrodeposición***

***Antonio José Martín Fernández***

***Universidad Autónoma de Madrid***

***Facultad de Ciencias***

***Departamento de Química Física Aplicada***

*Dirigida por el Dr. Antonio Alfonso Martínez Chaparro, investigador titular del  
Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas  
(CIEMAT).*

*Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas*

*Investigación llevada a cabo en el Centro de Investigaciones Energéticas,  
Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Madrid, España.*

***Madrid, junio de 2009***





## ***Prefacio***

El comienzo de una nueva línea de investigación en 2006, dentro del grupo de Pilas de Combustible de Baja Temperatura dirigido por el Dr. Antonio A. Martínez Chaparro, es el origen de la presente tesis doctoral. Este grupo forma parte de la unidad de Pilas de Combustible e Integración de Sistemas del CIEMAT, liderada por la Dra. Loreto Daza Bertrand. Esta línea de investigación es el electrodeposición de electrocatalizadores para pilas PEMFC. Reúne interés práctico para ser tratada con profundidad en un centro de investigación tecnológico como es el CIEMAT, ya que el electrodeposición de metales es una técnica aplicada en la industria desde hace dos siglos.

En concreto, en esta tesis doctoral se estudia el electrodeposición de Pt y Pt-Co como electrocatalizadores catódicos para pilas PEMFC. Como se describe en el capítulo de Introducción, no se han encontrado en la literatura numerosas referencias a la preparación de electrodos por este método, lo que unido al carácter básico de la mayoría de las investigaciones publicadas sobre electrodeposición de aleaciones de Pt-Co y a la orientación aplicada de la mayoría de las investigaciones que se llevan a cabo en el CIEMAT, han sugerido orientar esta tesis hacia la determinación de condiciones prácticas para la preparación de electrodos.

La presente tesis reúne el trabajo realizado en este campo durante los últimos tres años. Completar una tesis doctoral depende en un grado muy importante del trabajo y conocimiento de otros, por lo que he contraído deudas de gratitud con varias personas e instituciones a las que no debo dejar de reconocer su apoyo al laborioso trabajo de investigación, aún a riesgo de cometer alguna omisión.

El trabajo experimental de la tesis, fuertemente basado en técnicas de caracterización, le debe en gran medida al Dr. Juan Rubio, del instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC, por su interés y manejo personal de las técnicas en la obtención de las imágenes de SEM y TEM, a pesar de ostentar un cargo de responsabilidad, a D. Cesar Maffiote y D. Antonio del Río, ambos pertenecientes al CIEMAT, por la obtención e interpretación básica de los resultados de XPS y SEM respectivamente y a la unidad de apoyo a la investigación del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC por los resultados de DRX y TEM. Las medidas de XRF fueron llevadas a cabo amablemente por la Dra. Cecilia Guillén, del CIEMAT. La mayoría de los montajes de MEAs y las pruebas en monocelda, una gran porción del trabajo experimental, fueron llevadas a cabo diligentemente por Dña. Blanca Gallardo, perteneciente al CIEMAT. La tesis ha estado tutelada por la Dra. Pilar Herrasti de la Universidad Autónoma de Madrid, quien ha facilitado todos los pasos relacionados con dicha universidad.

Debo agradecer a todos los compañeros de la unidad de Pilas de Combustible e Integración de Sistemas y en especial a la Dra. Paloma Ferreira y Dra. M<sup>a</sup> Antonia Folgado las interesantes discusiones e indicaciones sobre temas de interés para el correcto desarrollo de la tesis, así como al personal encargado del funcionamiento del laboratorio por su soporte continuado.

De un modo más cercano deseo reconocer y agradecer su dirección de esta tesis al Dr. Antonio Martínez Chaparro, por el rigor y alto nivel del saber generosamente transmitido y, entre otras cualidades, por la infinita paciencia mostrada en la corrección de errores. A la Dra. Loreto Daza, como responsable del Grupo de Investigación, por su inagotable energía y contagioso rigor de espíritu, aunque en especial por su apoyo, difícil de corresponder, durante el trabajo de investigación, tanto en público como en privado.

El apoyo económico personal para la realización de esta tesis ha venido de la concesión de una beca para la Formación del Personal Investigador del Ministerio de Ciencia e Innovación, que me permitió unirme al grupo de trabajo y aumentar mis conocimientos en el Instituto Paul Scherrer de Suiza. Allí, el Dr. Günther Scherer y el Dr. Lorenz Gubler en especial, compartieron conmigo algunos de sus conocimientos durante interesantes discusiones.

El deseo de convertirme doctor en alguna disciplina científica me acompaña desde que era un adolescente, cuando oí hablar de ese escalón de conocimiento “superior”, que en mi imaginación interpretaba como alcanzar la cima de algún campo del saber. Esta visión idealizada se desvaneció durante mis estudios universitarios, cuando comprobé que un “doctor” no poseía todos los conocimientos que yo le atribuía. Por ello, comencé esta labor con cierta incertidumbre y curiosidad por el resultado final. Ahora que este documento representa la probable antesala de la consecución de ese grado, la sensación que me invade no es, como pensaba hace años, la de haber dominado una disciplina o llegado a la cima, sino más bien otra que se refleja en un dicho conocido por cualquier aficionado a subir montañas: “tras lo que parecía la cima siempre se descubre otra”.

Gracias a Sara, Antonio, Rocío, Pablo, Alejandro, Cristina, Fernando, Ildefonso, Rafa y Juan Carlos por su apoyo personal.

*Un soneto me manda hacer Violante,  
Que en mi vida me he visto en tal aprieto;  
Catorce versos dicen que es soneto:  
Burla burlando van los tres delante.*

*Yo pensé que no hallara consonante  
Y estoy a la mitad de otro cuarteto;  
Mas si me veo en el primer terceto  
No hay cosa en los cuartetos que me espante.*

*Por el primer terceto voy entrando  
Y parece que entré con pie derecho,  
Pues fin con este verso le voy dando*

*Ya estoy en el segundo, y aun sospecho  
Que voy los trece versos acabando;  
Contad si son catorce, y está hecho.*

**Félix Lope de Vega y Carpio.**



# ***Índice***

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>25</b>
1.1	ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE .....	25
1.1.1	<i>Estado actual .....</i>	29
1.2	PILAS POLIMÉRICAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (PEMFC).....	33
1.2.1	<i>Componentes de una PEMFC.....</i>	34
1.2.2	<i>Preparación de electrodos para PEMFC. ....</i>	38
1.3	LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (RRO) EN UNA PILA DE COMBUSTIBLE. ....	41
1.4	ELECTRODEPÓSITO. APLICACIÓN A LA PREPARACIÓN DE ELECTRODOS. ....	43
1.4.1	<i>Electrodeposición de Pt.....</i>	45
1.4.2	<i>Electrodeposición de aleaciones de Pt.....</i>	48
1.5	RESUMEN DE OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA TESIS .....	50
<b>2</b>	<b>EXPERIMENTAL.....</b>	<b>59</b>
2.1	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS .....	59
2.1.1	<i>Voltametría cíclica.....</i>	59
2.1.2	<i>Montaje de electrodo rotatorio de disco (ERD) .....</i>	63
2.1.3	<i>Microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (BECC).....</i>	65
2.1.4	<i>Espectrometría de masas en medio líquido (MIMS).....</i>	70
2.1.5	<i>Técnicas de electrodeposición.....</i>	71
2.2	MONTAJE EXPERIMENTAL DE ELECTRODEPÓSITO .....	72
2.2.1	<i>Reactivos y disoluciones de partida.....</i>	72
2.2.2	<i>Descripción del montaje electroquímico. ....</i>	76
2.2.3	<i>Sustratos y preparación de electrodos.....</i>	77
2.3	CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS EN MONOCELDA PEMFC .....	79
2.3.1	<i>Preparación de ensamblajes membrana-electrodo (MEAs).....</i>	80
2.3.2	<i>Banco de ensayos.....</i>	82
2.3.3	<i>Curvas de polarización.....</i>	83
2.3.4	<i>Otras medidas: cruzamiento de hidrógeno y área electroactiva .....</i>	86
2.4	OTRAS TÉCNICAS.....	87
2.4.1	<i>Microscopías: SEM y TEM.....</i>	87
2.4.2	<i>Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS).....</i>	88
2.4.3	<i>Difracción de rayos X (DRX).....</i>	90
2.4.4	<i>Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) .....</i>	90
<b>3</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>95</b>
3.1	ELECTRODEPÓSITO DE PT, CO Y PT-CO .....	95
3.1.1	<i>Electrodeposición de Pt y Co sobre sustrato de Au.....</i>	96
3.1.2	<i>Electrodeposición de la aleación Pt-Co sobre sustrato de Au .....</i>	100
3.1.3	<i>Resultados sobre sustrato de Au recubierto de negro de carbón. ....</i>	103

3.1.4	<i>Características de la cinética de electrodeposición sobre carbono vítreo.....</i>	<i>112</i>
3.1.5	<i>Caracterización morfológica, composicional y estructural.....</i>	<i>119</i>
3.1.6	<i>Estudio de la actividad electrocatalítica de electrodepositos de Pt y Pt-Co con electrodo rotatorio .....</i>	<i>136</i>
3.2	<b>PREPARACIÓN DE ELECTRODOS DE PT Y PtCo ELECTRODEPOSITADOS PARA PILAS TIPO PEMFC ...</b>	<b>142</b>
3.2.1	<i>Preparación de los sustratos (capa difusora de gases) .....</i>	<i>142</i>
3.2.2	<i>Preparación de electrodos.....</i>	<i>150</i>
3.2.3	<i>Caracterización composicional, morfológica y estructural.....</i>	<i>162</i>
3.2.4	<i>Medida de la cantidad de platino electrodepositado.....</i>	<i>174</i>
3.2.5	<i>Otras configuraciones: electrodos teflonados y tipo multicapa .....</i>	<i>183</i>
3.3	<b>ENSAYOS EN MONOCELDA CON CÁTODO PREPARADO POR ELECTRODÉPOSITO .....</b>	<b>187</b>
3.3.1	<i>Electrodos preparados mediante voltametría cíclica .....</i>	<i>188</i>
3.3.2	<i>Electrodos preparados mediante pulsos de potencial .....</i>	<i>194</i>
3.3.3	<i>Influencia de las condiciones de operación y la preparación de los sustratos.....</i>	<i>199</i>
3.3.4	<i>Resumen de los ensayos en monocelda.....</i>	<i>203</i>
3.3.5	<i>Configuraciones alternativas: electrodos teflonados y tipo multicapa.....</i>	<i>206</i>
<b>4</b>	<b>DISCUSIÓN.....</b>	<b>215</b>
4.1	<b>ASPECTOS BÁSICOS DEL PROCESO DE ELECTRODÉPOSITO DE PT Y PT-Co.....</b>	<b>215</b>
4.1.1	<i>Consideraciones termodinámicas para el electrodeposición de aleaciones .....</i>	<i>216</i>
4.1.2	<i>Análisis de diferentes parámetros.....</i>	<i>219</i>
4.1.3	<i>Estudio del proceso de electrodeposición mediante balanza electroquímica de cristal de cuarzo .....</i>	<i>224</i>
4.2	<b>ESTUDIO MEDIANTE ELECTRODO ROTATORIO DE DISCO DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO SOBRE PT Y PT-Co ELECTRODEPOSITADOS .....</b>	<b>237</b>
4.2.1	<i>Caracterización de la cinética de la reacción. Pendientes de Tafel.....</i>	<i>238</i>
4.2.2	<i>Análisis en condiciones de limitación por difusión sobre electrodos particulados. Modelo de cálculo de la corriente límite .....</i>	<i>241</i>
4.3	<b>ELECTRODOS ELECTRODEPOSITADOS PARA PILAS PEMFC: ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN .....</b>	<b>246</b>
4.3.1	<i>Resumen de resultados sobre estructura, morfología composición y distribución del catalizador.....</i>	<i>246</i>
4.3.2	<i>Formación de la capa catalítica mediante electrodeposición.....</i>	<i>247</i>
4.3.3	<i>Análisis de la composición de electrodos aleados de Pt-Co.....</i>	<i>249</i>
4.4	<b>ELECTRODOS ELECTRODEPOSITADOS PARA PILAS PEMFC: FUNCIONAMIENTO COMO CÁTODO</b>	<b>251</b>
4.4.1	<i>Análisis de las curvas de polarización: obtención de parámetros cinéticos y resistencias internas .....</i>	<i>251</i>
4.4.2	<i>Análisis de distintos parámetros en el comportamiento de los electrodos .....</i>	<i>259</i>
4.4.3	<i>Ensayos con electrodos electrodepositados en configuraciones alternativas .....</i>	<i>272</i>
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>281</b>

<b>ANEXO A. CÁLCULO DE LA CORRIENTE ELÉCTRICA EN UN ELECTRODO ROTATORIO DE DISCO PARTICULADO BAJO CONDICIONES DE LIMITACIÓN POR DIFUSIÓN.....</b>	<b>285</b>
A.1. PROCESO DE DIFUSIÓN SUPERFICIAL .....	286
<i>A.1.1. Proceso de difusión en el electrolito .....</i>	<i>289</i>
A.2. CÁLCULO DE $C_{O,s}$ .....	290
<b>ANEXO B. TRABAJOS PUBLICADOS BASADOS EN ESTA INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>297</b>



# Lista de figuras y tablas

## Figuras

### Introducción

Figura 1.1. Izquierda: Ilustración de W.R. Grove mostrando el funcionamiento de su batería de gas utilizando una de las primeras lámparas incandescentes. Pintura sobre esmalte, en Woking, Surrey (Reino Unido). Derecha arriba: Esquema de la pila de W.R. Grove publicada originalmente [6]. Derecha abajo: Esquema de la pila de combustible construida por Mond y Langer en 1889. ....	27
Figura 1.2. Pilas de combustible utilizadas a bordo de la misión espacial <b>Apollo</b> (izquierda) y <b>Gemini</b> (derecha). Museo de la NASA en Houston (EE.UU.). ....	27
Figura 1.3. Esquema del funcionamiento de una pila tipo PEMFC alimentada por aire. ....	33
Figura 1.4. Estructura química del Nafion®. ....	35
Figura 1.5. Representación esquemática de un MEA en las proximidades del electrolito. La capa catalítica está representada por aquellas zonas en las que existen partículas de electrocatalizador. Fotografía de uno de los MEA preparados en esta tesis. ....	36
Figura 1.6. Fotografía de una placa bipolar utilizada en los montajes en monocelda de esta tesis. ....	37
Figura 1.7. Fotografía de una placa colectora de corriente con recubrimiento de Au utilizada en los montajes en monocelda de esta tesis. ....	38
Figura 1.8. Izquierda: fotografía de una monocelda tipo PEMFC usada en esta tesis. Derecha: <i>stack</i> comercial. ....	38
Figura 1.9. Modelo de mecanismo para la reducción de oxígeno en electrolito líquido. Simbología: $a_s$ , adsorbido en la superficie; *, en las inmediaciones de la superficie del electrodo; $b_s$ , en el seno de la disolución. $k_1$ , $k_2$ y $k_3$ corresponden a las constantes de reacción de las reacciones ( 1.4), ( 1.5) y ( 1.6), respectivamente. ....	42
Figura 1.10. Electrodeposición industrial en serie. Proceso automatizado. ....	44
Figura 1.11. Esquema de la investigación desarrollado en esta tesis con indicación de los apartados en los que se describe cada tarea. ....	52

### Experimental

Figura 2.1. Evolución típica del voltaje aplicado a un electrodo en un experimento de voltametría cíclica. ....	60
Figura 2.2. Voltametrías cíclicas en $H_2SO_4$ 0,5M y líneas base para la determinación del área de Pt en la zona de desorción de hidrógeno de un electrodo de Pt policristalino (Pt), de electrodeposición de Pt sobre Au (Pt sobre Au) y de Pt sobre negro de carbón (Pt sobre NdC). ....	63
Figura 2.3. Izquierda: Esquema de un electrodo rotatorio de disco con indicación de las líneas de flujo del electrolito sobre su superficie. Derecha: equipo comercial <i>PINE</i> utilizado en los ensayos de esta tesis. ....	64
Figura 2.4. Esquema del montaje de la BECC junto con una fotografía de la celda y el electrodo de trabajo. ....	66
Figura 2.5. Calibrado de la BECC sobre Au y negro de carbón (NdC). Obtención de $C_T$ mediante depósito galvanostático de Cu sobre el electrodo. Cambio de frecuencia frente a carga transferida. Se muestra la señal experimental (símbolos vacíos) y las rectas de ajuste. Condiciones experimentales: 3 mA durante 2 min., disolución 0,5 M $CuSO_4$ y 0,1 M $H_2SO_4$ . ....	68
Figura 2.6. Fotografía del capilar de acero recubierto con una membrana de silicona utilizado para la captura de gases en MIMS. ....	70
Figura 2.7. Evolución temporal del potencial aplicado a un sustrato durante un experimento de pulsos simples de potencial. ....	71
Figura 2.8. Diagrama de concentración de especies frente a pH para una disolución acuosa de $Co^{+2} 10^{-2}$ M. ....	74

Figura 2.9 . Diagrama termodinámico $\text{pNH}_3$ vs. pH de las especies predominantes de Co (II) para una concentración 10 mM.....	75
Figura 2.10. Esquema del montaje de electrodeposición para la preparación de electrodos sobre tela de carbón para su ensayo en monocelda. Se adjunta fotografía de la celda electroquímica de diseño propio utilizada.....	76
Figura 2.11. Imagen de un electrodo de Au comercial <i>Maxtek</i> utilizado como sustrato para electrodeposición de Co, Pt y Pt-Co. ....	77
Figura 2.12. Imagen de un electrodo de carbono vítreo utilizado como sustrato para el electrodeposición de Co, Pt y Pt-Co. ....	77
Figura 2.13. Imagen obtenida mediante SEM de corte transversal de electrodo de oro <i>Maxtek</i> AT-CUT 5 MHz recubierto de negro de carbón ( <i>VULCAN XC-72</i> ) con Nafion® como aglomerante. Se indican las distintas capas que lo conforman: Si como sustrato soporte, Au, como sustrato conductor y negro de carbón (C), como sustrato conductor sobre el que se produce el electrodeposición.....	78
Figura 2.14. A la izquierda imagen de una tela difusora de gases de $4 \times 4 \text{ cm}^2$ de área activa con capa microporosa depositada por pulverización utilizada como sustrato para la preparación de electrodos de Pt y Pt-Co destinados a ser ensayados como cátodos en monocelda. A la derecha corte transversal donde se aprecian las fibras carbonosas y la capa microporosa adicional. ....	79
Figura 2.15. Fotografía de una de las monoceldas utilizadas para el ensayo de los electrodos preparados mediante electrodeposición.....	81
Figura 2.16. Fotografía del banco de ensayos utilizados para los ensayos de los cátodos electrodepositados.....	82
Figura 2.17. Curva de polarización típica de una pila de combustible a 298 K con indicación de las tres zonas (I, II y III) de polarización en las que predomina un mecanismo limitante diferente.....	85

## Resultados

Figura 3.1 (a, c) Densidad de corriente y cambio en la frecuencia de resonancia de BECC. (b, d) <i>Función equivalente</i> ( $F \cdot dm/dQ$ ), calculada a partir de los datos en (a) y (c), respectivamente (apartado 2.1.3.2). (a, b); Disolución $\text{H}_3\text{BO}_3$ (0,2M) y $\text{CoSO}_4$ (10 mM) (c, d) Disolución $\text{H}_3\text{BO}_3$ (0,2M) y $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ (1mM). Otras condiciones: voltametrías cíclicas sobre sustrato de Au, a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y temperatura ambiente. ....	97
Figura 3.2. (a) Densidad de corriente y cambio en la frecuencia de resonancia de BECC. (b) <i>Función equivalente</i> ( $F \cdot dm/dQ$ ), calculada a partir de los datos en (a), respectivamente (apartado 2.1.3.2).Disolución: $\text{H}_3\text{BO}_3$ (0,2M) y $\text{CoSO}_4$ (10 mM). Otras condiciones: voltametrías cíclicas sobre sustrato de Au, a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y temperatura ambiente. Disolución saturada de $\text{O}_2$ .....	98
Figura 3.3. (a) Densidad de corriente y cambio en la frecuencia de resonancia de BECC. (b) <i>Función equivalente</i> ( $F \cdot dm/dQ$ ), calculada a partir de los datos en (a), respectivamente (apartado 2.1.3.2) Disolución: $\text{H}_3\text{BO}_3$ (0,2M) y $\text{CoSO}_4$ (10 mM) y $\text{NH}_3$ (1 M). Otras condiciones: voltametrías cíclicas sobre sustrato de Au, a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y temperatura ambiente. ....	99
Figura 3.4 (a, c) Densidad de corriente y cambio en la frecuencia de resonancia de BECC. (b, d) <i>Función equivalente</i> ( $F \cdot dm/dQ$ ), calculada a partir de los datos en (a) y (c), respectivamente (apartado 2.1.3.2). (a, b) Disolución $\text{H}_3\text{BO}_3$ (0,2M), $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ (1mM) y $\text{CoSO}_4$ (10 mM); (c, d) Disolución $\text{H}_3\text{BO}_3$ (0,2M) $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ (1mM) y $\text{CoSO}_4$ (0,1 M). Otras condiciones: voltametrías cíclicas sobre sustrato de Au, a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y temperatura ambiente.....	101
Figura 3.5 (a) Densidad de corriente y cambio en la frecuencia de resonancia de BECC. (b) <i>Función equivalente</i> ( $F \cdot dm/dQ$ ), calculada a partir de los datos en (a), respectivamente (apartado 2.1.3.2).Disolución: $\text{H}_3\text{BO}_3$ (0,2M) y $\text{CoSO}_4$ (10 mM) $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ (1mM) y $\text{NH}_3$ (1 M). Otras condiciones: voltametrías cíclicas sobre sustrato de Au, a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y temperatura ambiente.....	102
Figura 3.6. Densidad de corriente y cambio en la frecuencia de resonancia de BECC sobre un electrodo de negro de carbón. Disolución: $\text{H}_3\text{BO}_3$ (0,2M). Otras condiciones: voltametrías cíclicas sobre sustrato de Au, a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y temperatura ambiente. ....	104
Figura 3.7. Densidad de corriente y cambio en la frecuencia de resonancia de BECC (en negrita un ciclo representativo), sobre un electrodo de negro de carbón .Disolución: $\text{H}_3\text{BO}_3$ (0,2M), $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ (1mM). Otras condiciones: voltametrías cíclicas sobre sustrato de Au, a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y temperatura ambiente. ....	104

Figura 3.8. Densidad de corriente y cambio en la frecuencia de resonancia de BECC (en negrita un ciclo representativo), sobre un electrodo de negro de carbón .Disolución: $\text{H}_3\text{BO}_3$ (0,2M), $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ (1mM), $\text{CoSO}_4$ (10 mM). Otras condiciones: voltametrías cíclicas sobre sustrato de Au, a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y temperatura ambiente.....	105
Figura 3.9. Densidad de corriente y cambio en la frecuencia de resonancia de BECC (en negrita un ciclo representativo), sobre un electrodo de negro de carbón .Disolución: $\text{H}_3\text{BO}_3$ (0,2M), $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ (1mM), $\text{CoSO}_4$ (0,1 M). Otras condiciones: voltametrías cíclicas sobre sustrato de Au, a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y temperatura ambiente.....	106
Figura 3.10. Cronoamperometría típica durante el proceso de depósito (Ensayo 1, Tabla 3.1. Tiempo de depósito: 50 ms (-0,5V), tiempo de relajación 5 s (circuito abierto). Disolución $\text{H}_3\text{BO}_3$ (0,2M), $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ (1mM). Sustrato: negro de carbón. Se indica el área bajo la curva de depósito tomada para la determinación de la cantidad de Pt electrodepositado.....	108
Figura 3.11. Voltametría típica de los electrodos de negro de carbón, previos (negro discontinuo) y tras depositar Pt (rojo continuo) a partir del ensayo 3 de la Tabla 3.1. Otras condiciones comunes: $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M, $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , $T^\circ$ ambiente y disolución desoxigenada.....	109
Figura 3.12. Señal típica de cambio de frecuencia de un electrodo de negro de carbón previo al electrodeposición ( $t < 0$ ) y durante el electrodeposición ( $t > 0$ ). Se muestra un electrodo sintetizado en las condiciones 3 (Tabla 3.1).....	110
Figura 3.13. Evoluciones típicas del cambio de frecuencia de resonancia del electrodo durante el proceso de electrodeposición de Pt y Pt-Co en disolución ácida. Se compara con la observada en disolución básica.....	111
Figura 3.14. Voltametrías cíclicas sobre electrodo de carbono vítreo, en las disoluciones indicadas, a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Concentraciones, salvo indicación en contra: $\text{CoSO}_4$ 10 mM, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1M, y $\text{CoNO}_3$ 0,1 M. Todas las disoluciones contenían $\text{H}_3\text{BO}_3$ 0,2M.....	113
Figura 3.15. Voltamperometría cíclica sobre electrodo de carbono vítreo a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . La disolución consta de $\text{H}_3\text{BO}_3$ (0,2M), $\text{CoSO}_4$ (10 mM) y $\text{NH}_3$ (1 M). Temperatura ambiente y disolución desoxigenada.....	114
Figura 3.16.Registro de densidad de corriente durante electrodeposición por pulsos de potencial (30 pulsos @-0,2 V) sobre carbono vítreo. Se muestran los pulsos 1º, 10º, 20º y 30º. Detalle: representación de la densidad de corriente frente a $t^{1/2}$ . Disolución $\text{H}_3\text{BO}_3$ (0,2M), $\text{PtCl}_6$ (1mM) .....	116
Figura 3.17. a). Densidad de corriente durante electrodeposición por pulsos de potencial (30 pulsos sobre carbono vítreo de Pt). Se muestran los pulsos 1º y 30º para los potenciales -0,2 V, -0,5 V y -0,8 V. b) Para -0,8 V: voltametría cíclica del carbono vítreo previa al electrodeposición (negro rayado), posterior (continuo rojo) y línea base elegida para determinación del área de Pt electroactiva mediante desorción de H (verde).c) Ídem para -0,5 V, d) ídem para -0,2 V. Velocidad de barrido $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . En b), c) y d) se indican las áreas de Pt calculadas. ....	117
Figura 3.18 a) Registro de densidad de corriente durante electrodeposición por pulsos de potencial (30 pulsos @-0,5 V) sobre carbono vítreo. Se muestran los pulsos 1º, 10º, 20º y 30º. b): voltametría cíclica del carbono vítreo previa al electrodeposición (negro continuo), posterior (discontinuo rojo), línea base elegida para determinación del área de Pt electroactiva mediante desorción de H (verde) y voltametría de Pt policristalino (marrón punteado, $0,164 \text{ cm}^2$ ). Velocidad de barrido $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Se indican las áreas de Pt calculadas.....	118
Figura 3.19. Imágenes obtenidas por SEM de (a): sustrato no pulido de Au. (b): sometido a electrodeposición por VC en contacto con $[\text{Pt}^{4+}] = 1 \text{ mM}$ según condiciones de depósito de Figura 3.1. (c): sometido a electrodeposición por VC en contacto con $[\text{Pt}^{4+}] = 1 \text{ mM}$ y $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$ según condiciones de depósito de Figura 3.2.....	120
Figura 3.20. Imagen de SEM de un electrodo de carbono vítreo pulido no sometido a proceso de electrodeposición.....	121
Figura 3.21. Imágenes de SEM (izquierda) e histogramas correspondientes de nanopartículas de Pt depositadas sobre carbono vítreo bajo distinto número de pulsos y potencial de depósito (indicados). Los electrodos corresponden a las condiciones descritas en la Tabla 3.5.....	122
Figura 3.22. Imágenes de SEM (izquierda) e histogramas correspondientes al codepósito de Pt-Co sobre carbono vítreo para -0,2 V, -0,5 y -0,8 V. ....	123
Figura 3.23. Imágenes de SEM de electrodos de carbono vítreo tras electrodeposiciones de Pt por pulsos de potencial a -0,2 V. Número de pulsos: 30 (izquierda), 20 (centro) y 10 (derecha). ....	124
Figura 3.24. (a y b) Imágenes de SEM de una muestra preparada con $[\text{Pt}^{4+}] = 1 \text{ mM}$ , sobre negro de carbón y (c) perfil de señales de Au y Pt desde fuera hacia dentro de la zona de depósito: NdC: zona	

recubierta de negro de carbón sin sustrato de Au debajo, NdC + Au: ídem anterior con sustrato de Au.....	125
Figura 3.25 Imágenes de SEM de muestra preparada con $[Pt^{+4}] = 1\text{mM}$ , $[Co^{+2}]=0,1\text{ M}$ sobre negro de carbón mediante pulsos de potencial a $-0,8\text{V}$ (a) y a $-0,5\text{V}$ (b). Se muestra, para la muestra de (b), el análisis mediante EDAX. Se resalta la presencia de Pt y Co.....	125
Figura 3.26 Imágenes de SEM de muestra preparada con $[Pt^{+4}] = 1\text{mM}$ , $[Co^{+2}]=0,5\text{ M}$ sobre negro de carbón mediante pulsos de potencial a $-0,5\text{V}$ (a y b). Se muestra el análisis mediante EDAX gráfico y cuantitativo.....	126
Figura 3.27 Imágenes de SEM de muestra preparada con $[Pt^{+4}] = 1\text{mM}$ , $[Co^{+2}]=0,5\text{ M}$ sobre negro de carbón mediante pulsos de potencial a $-0,8\text{ V}$ (a y b). Se muestra el análisis mediante EDAX gráfico y cuantitativo .....	127
Figura 3.28. Imagen de SEM y análisis EDAX de una muestra de electrocatalizador comercial E-TEK 20% w Pt. Tabla de análisis cuantitativo. ....	128
Figura 3.29. Imágenes de TEM de muestra preparada con $[Pt^{+4}] = 1\text{mM}$ , $[Co^{+2}]=0,5\text{ M}$ sobre negro de carbón mediante pulsos de potencial a $-0,8\text{ V}$ (a y b). (c) Análisis EDAX con los picos correspondientes a Pt y Co resaltados. ....	129
Figura 3.30. Resultados XPS de una muestra de Pt-Co preparada mediante pulsos de potencial a $-0,5\text{V}$ y $[H_3BO_3]=0,2\text{ M}$ , $[PtCl_6^{-2}]= 0,001\text{ M}$ $[Co^{+2}]= 0,1\text{ M}$ . sometida a tratamiento de voltametría cíclica en $H_2SO_4\ 0,5\text{ M}$ tras el electrodeposición. (a) Señal 4f de Pt a distinto ángulo de detección, $20^\circ$ , $45^\circ$ y $70^\circ$ (b) misma señal tras decapado a 1, 3 y 6 min. con ángulo de $45^\circ$ ; (c) señal $Co2p_{3/2}$ (suavizada), a ángulo de detección $20^\circ$ y $45^\circ$ , se muestra las curvas de ajuste a la señal de $45^\circ$ y la curva de ajuste total. Se indican las posiciones de las señales $Pt4f_{7/2}$ correspondientes a las sustancias Pt, $Pt(OH)_2$ y PtO en (a) y (b). En (c) se indican las posiciones de las señales $Co2p_{3/2}$ correspondientes a las sustancias Co, CoO y $Co(OH)_2$ . Se incluye en (a) y (b) la señal experimental de un catalizador comercial E-TEK de Pt soportado sobre carbono. ....	130
Figura 3.31. Resultados XPS de la una muestra de Pt-Co preparada mediante pulsos de potencial a $-0,5\text{V}$ y $[H_3BO_3]=0,2\text{ M}$ , $[PtCl_6^{-2}]= 0,001\text{ M}$ $[Co^{+2}]= 0,1\text{ M}$ . no sometida a tratamiento tras el electrodeposición. (a) Señal 4f de Pt a distinto ángulo de detección, $20^\circ$ , $45^\circ$ y $70^\circ$ (b) misma señal tras decapado a 1, 3 y 6 min. con ángulo de $45^\circ$ . Se indican las posiciones de las señales $Pt4f_{7/2}$ correspondientes a las sustancias Pt, $Pt(OH)_2$ y PtO en (a) y (b). Se incluye en (a) y (b) la señal experimental de un catalizador comercial E-TEK de Pt soportado sobre carbono. ....	131
Figura 3.32. Difractogramas de rayos X de electrodos depositados sobre negro de carbón mediante pulsos de potencial en las condiciones de la Tabla 3.1. a) Difractogramas para muestras preparadas a $-0,5$ y $-0,8\text{ V}$ con $[Co^{+2}]=0\text{ M}$ . b) ídem para $[Co^{+2}]=0,1\text{ M}$ . c) ídem para $[Co^{+2}]=0,5\text{ M}$ . En cada figura se muestran para comparación, los difractogramas correspondientes a electrocatalizador comercial E-TEK 20%w Pt (gris) y silicio amorfo utilizado como soporte (negro). También se indica mediante líneas las posiciones de los picos correspondientes al plano (111) para el Pt puro (rayado discontinuo), la aleación $Pt_3Co$ (punteado) y PtCo (punto raya). ....	133
Figura 3.33. (a) Difractograma completo para las condiciones $[Co^{+2}]=0,1\text{ M}$ , voltaje de depósito $-0,5\text{ V}$ con identificación de líneas de difracción para Pt, $Pt_3Co$ y PtCo. b) Para el plano (111), comparación entre muestra en a), muestra con $[Co^{+2}]=0\text{ M}$ , $V_{dep}=-0,5\text{ M}$ y catalizador comercial E-TEK. c) Ajuste, para el plano (111), del difractograma a una curva de Voigt para cálculo del tamaño de cristal medio. ....	134
Figura 3.34. Voltametrías de reducción de oxígeno de electrodos preparados sobre carbono vítreo. Velocidad de barrido $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . a) Voltametrías correspondientes al electrodeposición de Pt a $V_{dep}= -0,2\text{ V}$ preparados a 10, 20 y 30 pulsos, b) ídem para $-0,8\text{ V}$ . c) comparación entre electrodeposiciones de Pt preparados tras 30 pulsos a $-0,2$ , $-0,5$ y $-0,8\text{ V}$ frente a un electrodo de Pt policristalino (Pt Poli) y un electrodo de carbono vítreo sin electrodeposición (G.C), d) ídem a c) para codeposición de Pt-Co. $i_{L,Pt}$ : corriente límite alcanzada por Pt poli ( $5,45\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).....	137
Figura 3.35. Representación logarítmica de la densidad de corriente de los barridos catódicos en la Figura 3.34.b, c y d respectivamente. $i_L$ : densidad de corriente límite alcanzada. ....	139
Figura 3.36. Para el electrodeposición de Pt por pulsos de potencial sobre carbono vítreo: a) y b) densidad de partículas ( $N$ ), área (2-D) medida a partir de las imágenes de SEM ( $A_{SEM}$ ), área de Pt expuesta (3-D) medidas a partir de la desorción de H ( $A_H$ ), corriente de difusión como porcentaje de la corriente teórica dada por la ecuación de Levich ( $i_L$ ). c) y d) tamaño medio de partícula obtenido por SEM ( $r_0$ ). Se representan frente al potencial de depósito en (a, c) y frente al número de pulsos en (b, d). ....	140
Figura 3.37. Para el electrodeposición de Pt-Co por pulsos de potencial sobre carbono vítreo, frente al potencial de depósito: a) densidad de partículas ( $N$ ), área (2-D) medida a partir de las imágenes de SEM ( $A_{SEM}$ ), área de Pt expuesta (3-D) medidas a partir de la desorción de H ( $A_H$ ), corriente de	

difusión como porcentaje de la corriente teórica dada por la ecuación de Levich ( $i_L$ ). b) tamaño medio de partícula obtenido por SEM ( $r_0$ ).....	140
Figura 3.38. Fotografía de sustrato sin electrodepositar (izquierda), electrodepositado con distribución no uniforme de Pt en su superficie (centro) y electrodepositado con distribución uniforme (derecha)...	143
Figura 3.39. Representación de un corte transversal de los sustratos utilizados para la preparación de electrodos a partir de una tela comercial ELAT.....	143
Figura 3.40. a) Sección transversal de la GDL comercial con capa microporosa depositada por pulverización y b) detalle de esta última (Adicional) frente a la capa microporosa original (Original). .....	144
Figura 3.41. Imágenes de SEM de sustrato para electrodeposición a) sustrato original ELAT b) ídem con capa microporosa adicional y c) tras ser sometido a tratamiento de activación química. ....	144
Figura 3.42. Voltametrías cíclicas de la GDL original (Sustrato) y con capa microporosa adicional no activada (Sustrato + NdC).....	145
Figura 3.43. Evolución de la señal de voltametría cíclica en el proceso de activación electroquímica de los sustratos para electrodeposición. ....	146
Figura 3.44. Distribución de los coeficientes de rugosidad obtenidos en sustratos tras la activación electroquímica (a) y química (b). La rugosidad está referida al área activa geométrica ( $15,1 \text{ cm}^2$ )..	147
Figura 3.45. Resultados de espectrometría XPS en la región de energías de electrones $\text{C}_{1s}$ (a), y $\text{O}_{1s}$ (b), correspondientes a sustratos sin activar (No activada), activado electroquímicamente (Act. Electroqu.) y activado químicamente (Act. quim). Se muestran en (a) y (b) las componentes de la deconvolución de la señal correspondiente a No activada. (c) Voltametrías cíclicas de los mismos sustratos en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M ( $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). La leyenda en (c) también aplica a (a) y (b) .....	148
Figura 3.46. Gota de agua sobre un sustrato de tela de carbón sin activar, con ángulo de contacto. Tras la activación no fue posible definir un ángulo de contacto por absorción completa de la gota. ....	150
Figura 3.47. Resultados de MIMS sobre sustratos de electrodeposición (negro de carbón sobre tela de carbón), en electrolito $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5M (blanco), y electrolitos para depósito de Pt [ $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ]=0,001 M, y [ $\text{H}_3\text{BO}_3$ ]=0,2 M y PtCo [ $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ]=0,001 M, [ $\text{H}_3\text{BO}_3$ ]=0,2 M y [ $\text{CoSO}_4$ ]= 0,5 M. Las señales registradas corresponden a $m/z = 2, 32, 44$ en a), b) y c) respectivamente. d) señal de intensidad de corriente en voltametría cíclica. ....	154
Figura 3.48. Voltametrías típicas de depósito de a) Pt y b) Pt-Co. Se muestran $1^{\text{er}}$ y último barrido de 100 ciclos de electrodeposición. Para el Pt-Co se muestran además curvas con diferentes límites de barrido (-0,4 - 0,9 V y -0,8 - 0 V). ....	155
Figura 3.49. Voltametrías cíclicas anteriores (Prev) y posteriores (Post) al electrodeposición, en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para a) electrodeposición de Pt tras 100 ciclos, b) electrodeposición de Pt-Co tras 100 ciclos entre -0,4 y 0,9 V (rango 1, Tabla 3.11). ....	157
Figura 3.50. Registros típicos de intensidad durante $t_{dep}$ en el electrodeposición de Pt y Pt-Co, para (a) las condiciones Pt500P. $i_{1p}$ : densidad de corriente registrada al comienzo del $1^{\text{er}}$ pulso. Inserto: pulso típico completo, con $t_r$ , tiempo de relajación y $t_{dep}$ , tiempo de depósito. b) ídem para Pt-Co en las condiciones PtCo500P, $V_{dep} = -0,5$ y $-0,8$ V. ....	159
Figura 3.51. Intensidad de corriente inicial ( $t=0$ ) durante el primer pulso, $i_{1p}$ , frente a la rugosidad estimada de sustratos de negro de carbón, antes del electrodeposición, para Pt ( $V_{dep}=-0,5$ V) y Pt-Co ( $V_{dep} = -0,5$ y $-0,8$ V). A la derecha intensidad inicial del pulso 500 $^{\circ}$ , $i_{500P}$ , para el caso de depósito de Pt-Co con $V_{dep} = -0,8$ V. ....	160
Figura 3.52. Voltametrías cíclicas anteriores (Prev) y posteriores (Post) al electrodeposición, en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para a) electrodeposición de Pt tras 500 (Pt500P) y 1000 pulsos (Pt1000P), b) electrodeposición de Pt-Co tras 500 pulsos con $V_{dep} = -0,5$ V y $V_{dep} = -0,8$ V. ....	161
Figura 3.53. Imágenes obtenidas mediante SEM de (a) sustrato activado antes de ser sometido a electrodeposición, (b) Electrodo de Pt preparado mediante voltametría cíclica (100 barridos) y (c) electrodo de Pt preparado mediante pulsos de potencial (500 pulsos).....	162
Figura 3.54. Imágenes de SEM sección transversal de dos electrodos (a) electrodepositado en las condiciones Pt2000P -0,2V y (B) electrodo comercial E-TEK 0,25 $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Se superpone la variación en la concentración de Pt. ....	163
Figura 3.55. Imágenes obtenida por SEM de detalle de una sección transversal electrodepositada preparada mediante voltametría cíclica. Los puntos brillantes fueron identificados como ricos en Pt por EDAX. ....	164

Figura 3.56. Perfiles de concentración en un corte transversal de Pt y Co en un electrodo con resistencia de contacto no uniforme obtenido mediante EDAX.....	165
Figura 3.57. Imagen de TEM de un catalizador comercial E-TEK 0,5 mg <sub>Pt</sub> ·cm <sup>-2</sup> .....	166
Figura 3.58. Imágenes obtenidas mediante TEM de un electrodo preparado mediante voltametría cíclica sometido a 100 barridos.....	166
Figura 3.59. Espectros de XPS para electrodos de Pt-Co electrodepositado. (a) Señal Pt4f (incluido aquí el espectro del catalizador comercial Pt/C E-TEK), y (b) señal Co2p. En (c) se muestra la señal Co2p en profundidad tras decapado iónico sucesivos durante los tiempos indicados. Se muestra la deconvolución de la señal tras el decapado iónico a 1 minuto. Velocidad de decapado iónico medida para una muestra de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 6 nm·min <sup>-1</sup> .....	167
Figura 3.60. Relaciones atómicas frente a profundidad (según tiempo de decapado iónico) para un electrodo PtCo500P -0,5 V. Se muestran las relaciones (Co <sup>0</sup> +Co <sup>+2</sup> )/Pt, Co <sup>0</sup> /Pt y O/C. Equivalencia aproximada: 1 min. = 6nm.....	169
Figura 3.61. Difractogramas de electrodos preparados por electrodeposición mediante voltametría cíclica y pulsos. Se añaden los correspondientes al catalizador comercial E-TEK 0,5 mg <sub>Pt</sub> ·cm <sup>-2</sup> (Pt/C E-TEK) y un sustrato activado sin electrodepositar (Sustrato). En los planos del Pt se debe leer: línea continua: Pt <sup>0</sup> , línea de puntos: Pt <sub>3</sub> Co, línea discontinua: PtCo.....	171
Figura 3.62. Difractogramas de electrodos preparados mediante electrodeposición de (a) Pt y (b) Pt-Co. Se añaden los correspondientes al catalizador comercial E-TEK 0,5 mg <sub>Pt</sub> ·cm <sup>-2</sup> (Pt/C E-TEK) y un sustrato activado sin electrodepositar (Sustrato). ....	172
Figura 3.63. Difractogramas de electrodos preparados mediante electrodeposición de (a) codepósito de Pt-Co mediante voltametría cíclica sometido a difracción de incidencia normal (PtCo100CV -0,8 V) y de ángulo rasante (PtCo100CV -0,8 V AR) y (b) ídem para electrodo preparado por pulsos. Se añaden los correspondientes a un catalizador comercial E-TEK 0,5 mg <sub>Pt</sub> ·cm <sup>-2</sup> (Pt/C E-TEK) y un sustrato activado sin electrodepositar (Sustrato). ....	173
Figura 3.64. Área utilizada para en la determinación de la cantidad de Pt electrodepositado, considerando una eficiencia faradaica del 100% en (a) en electrodos preparados mediante pulsos de potencial y (b) mediante voltametría cíclica.....	175
Figura 3.65. Cantidad de Pt electrodepositado, medido por ICP-AES, en una esquina (E), en el centro (C) y la media de las anteriores (líneas continuas), de electrodos de Pt y Pt-Co mediante (a) ciclos y (b) pulsos. En (c) y (d) sus eficiencias faradaicas respectivas. Condiciones de electrodeposición según la Tabla 3.14. ....	179
Figura 3.66. Distribución y perfiles del contenido de Pt en una muestra de electrodos obtenidos mediante XRF. Electrodos representados: Pt60CV, PtCo60CV, Pt2000P, PtCo2000P junto con fotografías de los mismos. Los círculos rayados representan taladros y por lo tanto zonas de concentración nula de Pt. Se adjunta electrodo comercial E-TEK con un contenido de Pt/C nominal de 0,25 mg <sub>Pt</sub> ·cm <sup>-2</sup> . ....	182
Figura 3.67. Distribución suavizada del porcentaje atómico Co/Pt en electrodos de codepósito, obtenidos mediante XRF. ....	182
Figura 3.68. Espectro típico de fluorescencia de rayos X para la determinación de las concentraciones de Pt y Co sobre electrodos electrodepositados. Proporciones obtenidas a partir del espectro: Pt 96,5 %, Co 3,5%. Se aprecia la débil señal asociada al Co que puede reflejarse en errores experimentales apreciables en la determinación cuantitativa. ....	183
Figura 3.69. Representación de un corte transversal de los sustratos utilizados para la preparación de electrodos teflonados a partir de una tela comercial ELAT. ....	184
Figura 3.70. Voltametrías de activación y electrodeposición sobre electrodos teflonados. (a) 1 <sup>er</sup> y último barrido de voltametrías típicas de depósito de Pt (Pt200CVT), b) Registro típico de intensidad durante $t_{dep}$ en el electrodeposición de Pt por pulsos de potencial (Pt500PT). Insertos: Voltametrías cíclicas anteriores (Prev) y posteriores (Post) al electrodeposición, en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M a 100 mV·s <sup>-1</sup> . ....	185
Figura 3.71. Voltametrías de activación y electrodeposición para electrodos tipo multicapa (a) 1 <sup>er</sup> y último barrido del depósito de Pt <sub>1</sub> (línea discontinua) y Pt <sub>2</sub> (puntos) para voltametrías típicas de depósito (Pt200CVM), b) Registro típico de intensidad durante $t_{dep}$ en el electrodeposición de Pt por pulsos de potencial (Pt1000PM) de Pt <sub>1</sub> (símbolos vacíos) y Pt <sub>2</sub> (símbolos llenos). Insertos: Voltametrías cíclicas en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M a 100 mV·s <sup>-1</sup> anteriores (Prev) y posteriores (Post) al electrodeposición de Pt <sub>1</sub> y Pt <sub>2</sub> . ....	186
Figura 3.72. Curva de polarización experimental (símbolos vacíos) y resistencia interna medida a 1 kHz (símbolos llenos correspondientes) de monoceldas preparadas con cátodo de Pt electrodepositado por voltametría cíclica. Se muestra la curva para un electrodo comercial E-TEK 0,25 mg <sub>Pt</sub> ·cm <sup>-2</sup> . Resto de condiciones de ensayo estándar. (Ver 2.3.2). Inserto: representación logarítmica de las curvas de	

- polarización a bajas demandas de corriente. Cantidad de Pt medida por ICP-AES:  $0,12 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Pt100CV 0.05 V) y  $0,21 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Pt200CV 0.05V). ..... 190
- Figura 3.73. Curva de polarización experimental (símbolos vacíos) y resistencia interna medida a 1 kHz (símbolos llenos correspondientes) de monoceldas preparadas con cátodo de aleación Pt-Co preparados por voltametría cíclica, a) con distinto voltaje catódico (ver Tabla 3.20), y b) con distinta membrana de Nafion® 112 y 117 (ver Tabla 3.20). Se muestra la curva para un electrodo comercial E-TEK  $0,25 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  ensayado con Nafion® 117 como membrana. Inserto: representación logarítmica de las curvas de polarización a bajas demandas de corriente. Condiciones de ensayo estándar (ver 2.3.2). La cantidad de Pt en este tipo de electrodos (PtCo100CV -0,8 V) a partir de medidas por ICP-AES, es de aproximadamente  $0,06 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ . ..... 191
- Figura 3.74. Medida de área de Pt electroactiva por adsorción de H, sobre electrodo Pt100CV 0,05 V (a) Voltametría cíclica y comparada con electrodo comercial. Se indica el área integrada para la obtención de la carga de desorción de H. (b) Área de Pt medida a 30°C a varias velocidades de barrido. .... 193
- Figura 3.75. Registro de voltaje durante la operación de una monocelda con cátodo PtCo100CV -0,8 V, como caso típico. En línea discontinua la evolución de una monocelda con cátodo comercial. .... 194
- Figura 3.76. Curvas de polarización experimental (símbolos vacíos) y resistencias internas medida a 1 kHz (símbolos llenos correspondientes) de monoceldas con cátodo de Pt preparados por pulsos de potencial con variación del número de pulsos y potencial de depósito. Se muestra la curva para un electrodo comercial. Inserto: representación logarítmica de las curvas de polarización a bajas demandas de corriente. Resto de condiciones de ensayo estándar. (ver 2.3.2). Cantidad de Pt medida por integración de la corriente de electrodeposición: Pt500P -0,2V:  $0,03 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ , Pt1000P -0,2V:  $0,08 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ , Pt2000P -0,2V:  $0,18 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  y Pt500P -0,5V:  $0,37 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ . ..... 196
- Figura 3.77. Curvas de polarización experimental (símbolos vacíos) y resistencias internas medida a 1 kHz (símbolos llenos correspondientes) de monoceldas con cátodo de Pt-Co preparado por pulsos de potencial en las condiciones PtCo500P -0,8 V. Se muestra la curva para un electrodo comercial. Inserto: representación logarítmica de las curvas de polarización a bajas demandas de corriente. Resto de condiciones de ensayo estándar. (ver 2.3.2). Cantidad de Pt medida por ICP-AES: PtCo500P -0,8V:  $0,012 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ . ..... 197
- Figura 3.78. Registro de voltaje durante la operación de una monocelda con cátodo Pt2000P -0,2 V como caso típico. En línea discontinua la evolución de una monocelda con cátodo comercial E-TEK 0,25. .... 198
- Figura 3.79. Influencia de la presión de trabajo en electrodos preparados mediante electrodeposición a través de un caso típico, Pt1000P -0,2V. (a) Curvas de polarización experimental (símbolos vacíos). Inserto: representación logarítmica de las curvas de polarización a bajas demandas de corriente y (b) resistencias internas medida a 1 kHz (símbolos llenos correspondientes). Inserto: influencia de la presión en la resistencia interna a bajas demandas de corriente. Presiones aplicadas: atmosférica, 1 atm, 2 atm y 3 atm. Cantidad de Pt medida por integración de la corriente de electrodeposición:  $0,07 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ . ..... 200
- Figura 3.80. Curvas de polarización experimental (símbolos vacíos) y resistencia interna medida a 1 kHz (símbolos llenos correspondientes) para una monocelda con cátodo de Pt-Co preparado por pulsos de potencial (Pt500P -0,8V), en distintas condiciones de ensayo. Inserto: representación logarítmica de las curvas de polarización a bajas demandas de corriente. Condiciones experimentales de ensayo: caudales  $\text{H}_2/\text{O}_2$ :  $150 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  y presión atmosférica (cuadrados negros), caudales  $\text{H}_2/\text{O}_2$   $150 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  y 1 atm (triángulos rojos), factor estequiométrico constante 1,5/3 y 1 atm (rombos amarillos). Resto de condiciones estándar (ver 2.3.2). Cantidad de Pt, determinada por ICP-AES:  $0,012 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ . ..... 201
- Figura 3.81. Representación gráfica de los valores de la Tabla 3.22, para los coeficientes de rugosidad de Pt electrodepositado frente al de C del sustrato. .... 202
- Figura 3.82. Curvas de polarización de monoceldas con cátodo electrodepositado (Pt200CV 0,05V) sobre sustratos de negro de carbón sometidos a distinta activación del sustrato: sustrato no activado (rombos), activado químicamente (estrellas) y electroquímicamente (círculos). Inserto: representación logarítmica de las curvas de polarización a bajas demandas de corriente. Rugosidad de Pt medida: no activada:  $0,098 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ , activada electroquímicamente:  $0,763 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ , activada químicamente:  $5,46 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ . ..... 203
- Figura 3.83. (a) curvas de polarización experimental (símbolos vacíos) y resistencia interna medida a 1 kHz (símbolos llenos correspondientes) y (b) curvas de polarización corregidas por  $R_{1\text{kHz}}$  (símbolos llenos correspondientes) de monoceldas con cátodo preparados en condiciones óptimas mediante electrodeposición, junto con la correspondiente a un electrodo comercial. Inserto: representación logarítmica de las curvas de polarización a bajas demandas de corriente. Condiciones de ensayo estándar (ver 2.3.2). Cantidad de Pt, medida por ICP-AES:  $0,12 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Pt100CV 0,05 V),  $0,06$

$\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$  (PtCo100CV -0,5 V) 0,009  $\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$  (PtCo500P -0,8 V), 0,10  $\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$  (Pt2000P -0,2V).  
.....204

Figura 3.84. Curva de polarización experimental (símbolos vacíos) y resistencia interna medida a 1 kHz (símbolos llenos correspondientes) de una monocelda con cátodo teflonado de Pt preparado por pulsos. Inserto: representación logarítmica de la curva de polarización a bajas demandas de corriente. Se añade la curva obtenida para un electrodo comercial para su comparación. Condiciones de ensayo estándar. (ver 2.3.2). Cantidad de Pt estimada por integración de la corriente de electrodeposición: 0,4  $\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ .....207

Figura 3.85. Curva de polarización experimental (símbolos vacíos) y resistencia interna medida a 1 kHz (símbolos llenos correspondientes) de un electrodo tipo multicapa de Pt preparado por voltametría cíclica. Inserto: representación logarítmica de la curva de polarización a bajas demandas de corriente. Se añade la curva obtenida para un electrodo comercial para su comparación. Condiciones de ensayo estándar (ver 2.3.2). Cantidad de Pt estimada por integración de la corriente de electrodeposición: 0,1  $\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$  en Pt<sub>1</sub> y 0,35  $\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$  en Pt<sub>2</sub>, ver 3.2.5.2.....209

## Discusión

Figura 4.1. Diagrama de fases Pt-Co. Fases termodinámicamente estables según la relación Pt/(Pt+Co) y la temperatura. Según la relación Pt/(Pt+Co) crece a temperaturas relevantes en esta tesis (300 K), las fases termodinámicamente estables son: disolución sólida hexagonal (HCP), fase PtCo, fase Pt<sub>3</sub>Co y disolución cúbica (FCC). .....216

Figura 4.2. Distribución de potencial teórica,  $E(x)$ , de la fase sólida para distintos tiempos (curvas 1 a 4) para un experimento de electrodeposición de metales en medio poroso con flujo estacionario de especies reactantes a su través. Reproducción de la figura 12 del modelo de Masliy y colaboradores [19].....221

Figura 4.3. Resumen de los principales productos que tienen lugar durante el depósito de Co en función del potencial a partir del estudio en disolución ácida mediante BECC sobre Au. ....227

Figura 4.4. Resumen de los principales productos que tienen lugar durante el depósito de Pt en función del potencial a partir del estudio en disolución ácida mediante BECC sobre Au. ....228

Figura 4.5. Resumen de los principales productos que tienen lugar durante el codepósito de Pt y Co en función del potencial a partir del estudio en disolución ácida mediante BECC sobre Au.....230

Figura 4.6. Resumen de los principales productos que tienen lugar en el depósito de Co, Pt, y Pt-Co en función del potencial. Las flechas indican los potenciales seleccionados para los experimentos de preparación de electrodeposiciones, respectivamente, el potencial de depósito para el método de pulsos de potencial, y el límite catódico para el método de barrido de potencial. ....232

Figura 4.7. Evoluciones típicas de la señal de cambio de frecuencia en un experimento de electrodeposición de Pt en disolución básica amoniacal y en disolución ácida, composiciones de los baños en el apartado 2.2.1 .....234

Figura 4.8. Detalle del inicio de la corriente de reducción de oxígeno para los electrodos de la Figura 3.34. ....239

Figura 4.9. Representación gráfica de los valores de la pendiente de Tafel de la Tabla 4.4 frente (a) al potencial de depósito en el caso de Pt y Pt-Co tras 30 pulsos y (b) para el caso de Pt tras 10, 20 y 30 pulsos con un potencial de depósito  $V_{\text{dep}} = -0,8$  V. ....240

Figura 4.10. Representaciones gráficas del recubrimiento de Pt ( $q$ ), densidad de corriente límite por difusión, como porcentaje de la corriente teórica obtenida a partir de la ecuación de Levich,  $100 i_d/i_L$ , y densidad de partículas ( $N$ ), en función del voltaje de depósito (tras 30 pulsos) (a) y del número de pulsos (a -0,8 V) (b). Se muestra el tamaño medio de partículas obtenido a partir del análisis de imágenes obtenidas por SEM, en función del voltaje de depósito (c) y del número de pulsos (d)....243

Figura 4.11. Valores de las corrientes límites de difusión, medidas a 0,05V, como función de  $w^{1/2}$ , correspondientes a un electrodo particulado de Pt electrodepositado a -0,2 V y 20 pulsos, y a un disco de Pt. Se muestran también las curvas teóricas para un disco rotatorio de Pt (Ecuación de Levich) y para un electrodo particulado (Este trabajo). Valores de parámetros usados:  $C_0 = 1.1 \cdot 10^{-3}$  M,  $v = 0,01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $D_0 = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $n = 4$ ,  $k_2 = 0,06 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_1 = 28000 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_s = 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $r_s = 5,8 \text{ nm}$ ),  $N = 7000 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ,  $r_0 = 10 \text{ nm}$ .....244

Figura 4.12. Valores de la intensidad límite por difusión como función del recubrimiento de Pt de la superficie, correspondientes a electrodos particulados (Tabla 4.4), medidos a 2000 rpm en 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, disolución saturada en O<sub>2</sub>. Se muestra también la curva teórica calculada con los siguientes



parámetros $C_0 = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , $v = 0,01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , $D_0 = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , $n = 4$ , el resto de parámetros se indican en la figura. ....	245
Figura 4.13. Difractograma experimental (cuadrados vacíos) y su ajuste a partir de una composición del depósito media $\text{Pt}+\text{Pt}_x\text{Co}_y$ , como combinación lineal de una lorentziana correspondiente a Pt (curva 1) y otra de una aleación $\text{Pt}_x\text{Co}_y$ centrada en un $2\theta$ indicado (curva 2). Se muestra la suma de ambas ((1)+(2)) y la curva final de ajuste a una composición $\text{Pt}+\text{Pt}_3\text{Co}$ (punteada). (a) para el electrodo $\text{PtCo500P}$ -0,5 V y en b) $\text{PtCo100CV}$ -0,5V. Ver apartado 3.2.3.3. ....	250
Figura 4.14. Representación adimensional frente al parámetro $i \cdot R_{\text{sheet}}/b$ de: la resistencia iónica de la capa catalítica $R_{H+}$ (línea continua), caída de voltaje debido a la misma, ecuación ( 4.23), (línea discontinua), $i \cdot R_{H+}$ , caída aproximada calculada en esta tesis, ecuación ( 4.25), (cuadrados vacíos) y error cometido al usar esta expresión (línea punteada). ....	257
Figura 4.15. Representación logarítmica de la curva de polarización para (a) electrodo $\text{Pt100CV}$ 0,05 V y (b) $\text{PtCo500P}$ -0,8V (Tabla 4.5). Se representan: voltaje experimental, $V_{\text{exp}}$ , voltaje experimental corregido por $R_{1\text{kHz}}$ , $V_{\text{exp}}+i \cdot R_{1\text{kHz}}$ y los voltajes calculados: voltaje experimental corregido por la resistencia de alta frecuencia (resistencia de la membrana más la resistencia electrónica de contacto), $V_{\text{exp}}+i \cdot R_{\text{HF}}$ , y con la resistencia iónica de la capa catalítica simplificada, ecuación ( 4.25), $V_{\text{exp}}+i \cdot R_{\text{HF}}+i \cdot R_{H+}$ . Se muestra la evolución predicha por la ecuación de Tafel como línea continua. ....	259
Figura 4.16. Representación del funcionamiento de la capa catalítica en un electrodo electrodepositado para (a) bajas demandas de corriente y (b) altas demandas de corriente. La mayor densidad de partículas de electrocatalizador cercanas a la membrana refleja la estructura de este tipo de electrodos. El parámetro $I$ representa la capacidad de transporte de oxígeno de la capa catalítica, ver ecuación ( 4.20). ....	262
Figura 4.17. Esquema del funcionamiento de un electrodo con la capa catalítica depositada en forma de película. Los protones acceden únicamente por los puntos de contacto indicados, originando un mayor recorrido medio y por lo tanto una mayor resistencia iónica de la capa catalítica. ....	264
Figura 4.18. Carga de Pt estimada mediante integración de la corriente de electrodeposición frente a potencial de depósito para los electrodos de la Figura 3.76. ....	269
Figura 4.19. Curvas de polarización de la Figura 3.83 referidas al (a) área electroactiva de Pt medida mediante desorción de hidrógeno y (b) cantidad de Pt depositado, medido mediante ICP-AES. Inserto: representación logarítmica de las curvas de polarización a bajas demandas de corriente. Cantidad de Pt, medida por ICP-AES: $0,12 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ ( $\text{Pt100CV}$ 0,05 V), $0,06 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ ( $\text{PtCo100CV}$ -0,5 V) $0,009 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ ( $\text{PtCo500P}$ -0,8 V), $0,10 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ ( $\text{Pt2000P}$ -0,2V). Condiciones de preparación de los electrodos según la Tabla 3.22. ....	271
Figura 4.20. Representación de un corte transversal de un electrodo tipo multicapa, preparado a partir de una tela comercial ELAT (GDL). $M_1$ , $M_2$ , capas microporosas depositadas mediante pulverización, $\text{Pt}_1$ , $\text{Pt}_2$ , capa de partículas de Pt electrodepositadas. ....	273

## Tablas

### Introducción

Tabla 1.1. Resumen de los tipos de pilas de combustibles existentes y sus principales características. ....	28
Tabla 1.2. Lista de las principales aleaciones binarias y ternarias basadas en Pt ensayadas como electrocatalizador catódico en pilas PEMFC. ....	49

### Experimental

Tabla 2.1. Principales características nominales del equipo de BECC utilizado. ....	67
Tabla 2.2 Composición de las disoluciones en vía ácida utilizadas para el electrodeposición de Co, Pt y Pt-Co. ....	75
Tabla 2.3. Condiciones de operación de las monoceldas ensayadas para las condiciones de caudal constante de alimentación de gases reactantes. ....	85
Tabla 2.4. Condiciones de operación de las monoceldas ensayadas para las condiciones de factor estequiométrico constante de alimentación de gases reactantes. ....	85

Preparación de electrodos para pilas de combustible poliméricas (PEMFC)  
basados en Pt y aleaciones Pt-Co por medio de electrodeposición

Tabla 2.5. Valores de la pendiente de Tafel y de la corriente de intercambio para la reducción de oxígeno y la oxidación de H <sub>2</sub> obtenidos de la literatura. ....	86
Tabla 2.6. Condiciones experimentales para la determinación del área de Pt electroactiva por desorción de H en monocelda .....	87

## Resultados

Tabla 3.1. Condiciones de depósito mediante pulsos de potencial sobre negro de carbón. Condiciones experimentales comunes: Disolución H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (0,2M), PtCl <sub>6</sub> (1mM) y CoSO <sub>4</sub> (indicado), tren de pulsos: 100 pulsos de 50 ms a $V_{dep}$ + OCV durante 2 s. ....	107
Tabla 3.2. Resultados obtenidos a partir de la medición de áreas de Pt mediante desorción de H en Pt ( $Q_H$ , carga de desorción de H medida, $A_H$ , área de Pt, y de la estimación de la cantidad de Pt depositada mediante integración de la corriente de electrodeposición ( $m_{Pt}$ , masa de Pt calculada, $A_m$ , $Pt$ , área de Pt específica másica).....	111
Tabla 3.3. Condiciones de depósito mediante pulsos de potencial sobre carbono vítreo. Condiciones experimentales comunes: disolución H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (0,2M), PtCl <sub>6</sub> (1mM) y CoSO <sub>4</sub> (indicado), tren de pulsos: 30 pulsos de 50 ms a $V_{dep}$ + OCV durante 2 s. ....	115
Tabla 3.4. Para el depósito sobre carbono vítreo mediante pulsos de potencial en las condiciones de la Tabla 3.3: depósito de Pt o Pt-Co (Pt/Pt-Co), voltaje de depósito ( $V_{dep}$ ), número de pulsos ( $n_p$ ), densidad de partículas a partir de las imágenes de SEM ( $N$ ), porcentaje de área cubierta a partir de las imágenes de SEM ( $A_{dep}$ ), tamaño medio de partícula a partir de las imágenes de SEM ( $r_o$ ), rugosidad de platino determinada a partir de desorción de hidrógeno ( $A_H$ ). ....	119
Tabla 3.5. Condiciones de depósito mediante pulsos de potencial sobre carbono vítreo. Condiciones experimentales comunes: Disolución H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (0,2M), PtCl <sub>6</sub> (1mM) y CoSO <sub>4</sub> (indicado), tren de pulsos: 30 pulsos de 50 ms a $V_{dep}$ + OCV durante 2 s. ....	120
Tabla 3.6. Para las Figura 3.30 y Figura 3.31, especies utilizadas para el ajuste de las señales experimentales con indicación de las energías de enlace [] y proporciones atómicas en superficie en % referidas a cada elemento antes (pre) y tras (post) ciclado en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M posterior al proceso de electrodeposición. En los casos en los que el nivel de ruido no permitió la detección de la especie, se indica con “—” .....	132
Tabla 3.7. Tamaño de cristal medio, composición obtenidos a partir de DRX y área específica estimada a partir de la ecuación ( 2.3) para las muestras preparadas en las condiciones de electrodeposición indicadas y para el catalizador comercial E-TEK 20% w Pt. ....	136
Tabla 3.8. Datos característicos de electrodos de Pt y Pt-Co depositados sobre carbono vítreo mediante pulsos de potencial: voltaje de depósito ( $V_{dep}$ ), número de pulsos ( $n_p$ ), densidad de partículas a partir de las imágenes de SEM ( $N$ ), porcentaje de área cubierta a partir de las imágenes de SEM ( $A_{dep}$ ), tamaño medio de partícula a partir de las imágenes de SEM ( $r_o$ ), área de platino determinada a partir de desorción de hidrógeno ( $A_H$ ), e $i_L$ , densidad de corriente límite de difusión en % frente a la obtenida mediante la ecuación de Levich (5,45 mA·cm <sup>-2</sup> ) medida con ERD en una disolución H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M saturada de O <sub>2</sub> a temperatura ambiente. ....	139
Tabla 3.9. Energías de enlace de grupos funcionales de C <sub>1s</sub> y O <sub>1s</sub> y porcentajes encontrados tras la deconvolución de la señal C <sub>1s</sub> en sustratos no activado, activado electroquímicamente y activado químicamente.....	149
Tabla 3.10. Porcentajes atómicos y relaciones atómicas para los sustratos no activado, activado químicamente y activado electroquímicamente, obtenidos a partir de la deconvolución de los distintos picos de la señal de XPS. ....	149
Tabla 3.11. Condiciones de electrodeposición utilizadas para la preparación de electrodos de Pt y Pt-Co por voltametría cíclica. $V_{an}$ y $V_{cat}$ : límites anódico y catódico de barrido en cada ciclo. Otras condiciones comunes: [H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ]=0,2 M, temperatura ambiente, borboteo de N <sub>2</sub> .....	152
Tabla 3.12. Condiciones para la preparación de electrodos de Pt y Pt-Co por pulsos de potencial. $V_{dep}$ : potencial de depósito. $t_{dep}$ : duración del pulso. Otras condiciones comunes: tiempo de relajación entre pulsos 2s sometido a potencial de circuito abierto, [H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ]=0,2 M, temperatura ambiente, borboteo de N <sub>2</sub> .....	159
Tabla 3.13. Valores de la energía de enlace Pt4f <sub>7/2</sub> encontrados en la literatura para aleaciones PtX. $E_X - E_{Pt}$ : diferencia entre la electronegatividad de X y la del Pt, en la escala de Pauling. ....	168

Tabla 3.14. Condiciones de electrodeposición de los electrodos analizados por ICP-AES. $V_{dep}$ : límite catódico de barrido en el caso de VC y potencial de depósito en el caso de P, $t_{dep}$ : tiempo durante el cual el electrodo es sometido a $V_{dep}$ en la síntesis por pulsos. $v$ : velocidad de barrido. ....	177
Tabla 3.15. Cantidad de platino y de cobalto en electrodos electrode depositados, determinada por carga electroquímica y espectroscopia ICP-AES. Se incluye electrodo comercial E-TEK Pt/C de 0,25 mg·cm <sup>-2</sup> como referencia. Para cada uno se indican $L_{Pt,f}$ : cantidad de Pt estimada mediante carga electroquímica (sin considerar depósito de Co en su caso), $L_{Pt, ICP-AES}^E$ : cantidad de Pt depositada medida por ICP-AES en la esquina del electrodo, $L_{Pt, ICP-AES}^C$ : cantidad de Pt depositada medida por ICP-AES en el centro del electrodo, $L_{Co, ICP-AES}^E$ : cantidad de Co depositada medida por ICP-AES en una esquina del electrodo y $L_{Co, ICP-AES}^C$ : cantidad de Co depositada medida por ICP-AES en el centro del electrodo. En los casos de codeposición en los que no se detectó Co se indica el límite de detección de la técnica: <0,003 mg <sub>Co</sub> ·cm <sup>-2</sup> .....	178
Tabla 3.16. Condiciones de electrodeposición de electrodos teflonados. $V_{dep}$ : límite catódico de barrido en el caso de VC y potencial de depósito en el caso de P, $t_{dep}$ : tiempo durante el cual el electrodo es sometido a $V_{dep}$ en la síntesis por pulsos. $v$ : velocidad de barrido. ....	184
Tabla 3.17. Condiciones de electrodeposición de electrodos multicapa. $V_{dep}$ : límite catódico de barrido en el caso de VC y potencial de depósito en el caso de P, número de ciclos o pulsos aplicados para Pt <sub>1</sub> y para Pt <sub>2</sub> (Figura 4.20), $t_{dep}$ : tiempo durante el cual el electrodo es sometido a $V_{dep}$ en la síntesis por pulsos. $v$ : velocidad de barrido.....	186
Tabla 3.18. Condiciones de ensayo en monocelda utilizadas para estudio de los electrodos preparados por electrodeposición.....	187
Tabla 3.19. Parámetros básicos de las membranas de Nafion® utilizadas en las MEAs para el ensayo en monocelda de los electrodos .....	188
Tabla 3.20. Condiciones de electrodeposición por voltametría cíclica para los electrodos ensayados en monocelda. $V_{an}$ - $V_{cat}$ /V : límites catódico y anódico de barrido en cada ciclo. Otras condiciones comunes: [H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ]=0,2 M, temperatura ambiente, borboteo de N <sub>2</sub> . ....	189
Tabla 3.21. Condiciones de electrodeposición utilizadas para la preparación de electrodos de Pt y Pt-Co por pulsos de potencial para ensayos en monocelda. $V_{dep}$ : potencial de depósito. $t_{dep}$ : tiempo durante el cual $V_{dep}$ es aplicado. Otras condiciones comunes: tiempo de relajación entre pulsos 2s, sometido a potencial de circuito abierto, [H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ]=0,2 M, temperatura ambiente, borboteo de N <sub>2</sub> . ....	195
Tabla 3.22. Medidas de área de negro de carbón y de Pt para electrodos preparados por voltametría cíclica. Área negro de carbón: área de negro de carbón por cm <sup>2</sup> geométrico disponible electroquímicamente antes del proceso de electrodeposición. Área de Pt: área medida por desorción de H referida al área geométrica.....	202
Tabla 3.23. Principales parámetros de preparación de electrodos ensayados en monocelda. Leyenda: N° electr.(mono) : número de electrodos preparados y cuántos de ellos ensayados en monocelda, n° C/P: número de ciclos o pulsos, según el método de preparación,.....	205
Tabla 3.24. Principales resultados de electrodos ensayados en monocelda referidos a la Tabla 3.23. Leyenda: $L_{Pt,f}$ : cantidad de Pt electrode depositada estimada por integración faradaica, $L_{Pt, ICP-AES}$ : cantidad de Pt electrode depositada estimada por ICP-AES, $A_{Pt}$ : área de Pt calculada por desorción de H, $A_{Pt,m}$ : área máxima de Pt a partir de $L_{Pt, ICP-AES}$ y $A_{Pt}$ , $r_{max}$ : área de Pt frente al área geométrica del electrodo (15,2 cm <sup>2</sup> ) máxima de la serie de electrodos, $V_{100}$ , voltaje experimental cuando la demanda fue de 100 mA·cm <sup>-2</sup> , $V_{500}$ , voltaje experimental cuando la demanda fue de 500 mA·cm <sup>-2</sup> .206	206
Tabla 3.25. Condiciones de electrodeposición de los electrodos teflonados ensayados en monocelda preparados por pulsos. $V_{dep}$ : potencial de depósito, $t_{dep}$ : tiempo durante el cual el electrodo es sometido a $V_{dep}$ $v$ : velocidad de barrido Otras condiciones comunes: [H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ]=0,2 M, temperatura ambiente, borboteo de N <sub>2</sub> . ....	206
Tabla 3.26. Condiciones de electrodeposición de los electrodos teflonados ensayados en monocelda preparados por voltametría cíclica. $V_{cat}$ : límite de barrido catódico de barrido, $v$ : velocidad de barrido. Otras condiciones comunes: [H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ]=0,2 M, temperatura ambiente, borboteo de N <sub>2</sub> .....	207
Tabla 3.27. Condiciones de electrodeposición de los electrodos multicapa ensayados en monocelda preparados por pulsos. $V_{dep}$ : potencial de depósito, número de pulsos aplicados para Pt <sub>1</sub> y para Pt <sub>2</sub> (ver 3.2.5.2), $t_{dep}$ : tiempo durante el cual el electrodo es sometido a $V_{dep}$ $v$ : velocidad de barrido Otras condiciones comunes: [H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ]=0,2 M, temperatura ambiente, borboteo de N <sub>2</sub> . ....	208
Tabla 3.28. Condiciones de electrodeposición de los electrodos teflonados ensayados en monocelda preparados por voltametría cíclica. $V_{cat}$ : límite de barrido catódico de barrido, número de ciclos aplicados para Pt <sub>1</sub> y para Pt <sub>2</sub> (ver 3.2.5.2), $v$ : velocidad de barrido. Otras condiciones comunes: [H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ]=0,2 M, temperatura ambiente, borboteo de N <sub>2</sub> .....	208

## Discusión

Tabla 4.1. Reacciones de interés en el electrodeposición de Pt, Co y aleaciones, valor del potencial estándar de reducción ( $E^0$ ) y su valor del equivalente electroquímico $Eq$ .....	225
Tabla 4.2 Incremento detectado en la frecuencia de resonancia, $\Delta f$ , y masa depositada calculada a partir de la ecuación de Sauerbrey, $m^{BECC}$ y las áreas específicas en caso de que todo el depósito fuese de Pt ( $m^2 \cdot g^{-1} \text{ Pt}^{BECC}$ , Pt) o de aleación ( $m^2 \cdot g^{-1} \text{ Pt}^{BECC}$ , Pt <sub>3</sub> Co). El valor utilizado para la constante de proporcionalidad fue de 43 ng·Hz <sup>-1</sup> , a partir de una calibración descrita en 2.1.3.1.....	235
Tabla 4.3. Diámetro y densidad de partículas consideradas como distribución homogénea de semiesferas de Pt ( $D_{elect,Pt}$ , $N_{par,Pt}$ ) o de Pt <sub>3</sub> Co ( $D_{elect,Pt3Co}$ , $N_{par,Pt3Co}$ ). Estimadas a partir de los datos de las Tabla 3.2 y Tabla 4.2. ....	236
Tabla 4.4. Resumen de los principales parámetros obtenidos del análisis de voltametrías cíclicas de reducción de oxígeno en electrodo rotatorio de disco para electrodeposiciones de Pt y Pt-Co depositados sobre carbono vítreo. Condiciones experimentales: velocidad de barrido 50 mV·s <sup>-1</sup> , velocidad de rotación $\omega$ = 2000 rpm, temperatura ambiente, disolución saturada en oxígeno Leyenda: $n_p$ , número de pulsos, $A_{SEM}$ , área cubierta por el electrocatalizador medida a partir de SEM. $i_L$ , intensidad límite por difusión de oxígeno, $i_L/i_{L,Pt}$ porcentaje de la corriente límite frente a la alcanzada por un electrodo de Pt policristalino comercial (Pt poli).....	238
Tabla 4.5. Pendientes de Tafel obtenidas a partir de las curvas de polarización de los electrodos de la Figura 3.83. Temperatura de la celda 70°C. ....	253
Tabla 4.6. Para los electrodos ensayados en la figura 3.49, área de Pt referida al área geométrica, $A_{Pt}$ , y pendientes de Tafel calculadas según los criterios dados en 4.2.1. ....	263

# 1 Introducción

Las pilas de combustibles son dispositivos electroquímicos para producción directa de electricidad que generan como producto secundario energía calorífica. Representan un eslabón importante hacia un cambio de modelo energético basado en combustibles no fósiles y sustentado principalmente en las energías renovables. Hasta su introducción a gran escala es necesario mejorar ciertos aspectos económicos y tecnológicos, que resultan ser muy dependientes de la mejora de los electrodos. En esta tesis se estudia y aplica un método alternativo para la fabricación de electrodos para pilas de combustibles poliméricas (PEMFC), basado en la técnica de electrodeposición.

En la introducción de esta tesis se describirá brevemente el desarrollo de las pilas de combustible, prestando especial atención a las pilas poliméricas, desde su origen hasta nuestros días, resaltando las mejoras aún necesarias para permitir la introducción de dichos dispositivos en una fase de uso masivo, tanto para la industria como para los consumidores particulares. En una segunda parte se describen el funcionamiento y los componentes del tipo de pila objeto de esta tesis (pilas poliméricas). Una vez descrita la estructura básica de una de estas pilas se repasan los métodos de preparación de electrodos utilizados hasta la fecha, ya que la presente tesis se centra en un método alternativo como es el electrodeposición de metales y aleaciones. Se describen sus fundamentos y su aplicación a este trabajo y se concluye con un esquema general de la tesis.

## 1.1 Antecedentes y estado actual de las pilas de combustible

El concepto de “economía del hidrógeno” surge, a comienzos de los años setenta del siglo XX, propuesto por J.O'M Bockris, en torno a la celebración un seminario celebrado en 1974 en Estados Unidos <sup>1</sup> con el objetivo de analizar propuestas para los nuevos esquemas de producción y distribución de energía en el año 2000. A partir de los asistentes al encuentro se crearía la Asociación Internacional del Hidrógeno [1]. Las pilas de combustible son necesarias para transformar la energía química almacenada en forma de combustibles ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3OH$ , etc.) en energía eléctrica y calorífica, por lo que son uno de los eslabones principales de la citada “economía del hidrógeno”. La generalización de la tecnología de pilas de combustible tendría impactos no despreciables sobre diversos ámbitos de las actividades humanas, como por ejemplo sobre la economía productiva, estimándose que la fabricación de medio millón de pilas de combustible al año traería la creación de unos 40.000 puestos de trabajo directos de alta cualificación [2]. Otro mercado que sufrirá cambios significativos será el de la generación de electricidad, ya que la generación distribuida estará al alcance del gran público cuando los

sistemas de generación de combustibles a partir de energías renovables sean una realidad comercial. En cuanto al impacto medioambiental, el relativo a las pilas destinadas al uso de automoción es representativo del cambio que sufrirán las emisiones de gases de efecto invernadero en los próximos años. Por ejemplo, según algunos estudios [3], la relación entre el combustible consumido por un automóvil convencional y uno basado en pilas de hidrógeno varía entre 1,3 y 3 incluyendo todo el proceso de fabricación del automóvil y la generación del combustible a partir de fuentes no renovables.

El funcionamiento de cualquier pila de combustible se basa en los principios de la electroquímica. No en vano, la definición aceptada de una pila de combustible es, de acuerdo a la norma UNE correspondiente<sup>2</sup>, la de *“dispositivo electroquímico que convierte la energía de la reacción química que tiene lugar entre un combustible, como hidrógeno, gases ricos en hidrógeno, alcoholes o hidrocarburos, y un oxidante, como aire u oxígeno, en electricidad en corriente continua, calor y productos de la reacción”*. La conversión electroquímica de energía permite rendimientos superiores a los de otros tipos análogos de conversión de energía, como los motores de combustión interna, que funcionan sujetos a las limitaciones impuestas por el ciclo de Carnot. Por ejemplo, el rendimiento neto (a las ruedas) de un coche diesel suele ser del 27-30% para potencias medianas, mientras que un coche similar movido por pila de combustible de baja temperatura puede funcionar con un rendimiento de entre un 36 y 48% [4].

El objetivo de esta tesis doctoral consiste en estudiar un método novedoso de preparación de uno de los componentes principales de una pila (el electrodo catódico), en concreto para un tipo conocido como pila de combustible de membrana de intercambio protónico, o pila polimérica, que emplea una membrana polimérica de intercambio protónico como electrolito. Son conocidas por las siglas PEMFC, de su denominación inglesa. Los distintos tipos de pila con sus principales características se describen más abajo, Tabla 1.1.

### **Breve reseña histórica**

La conversión electroquímica de energía data de finales del s. XVII, aunque ya se tienen indicios de que en épocas tan tempranas como el siglo II a.C. la civilización mesopotámica utilizaba una forma primitiva de batería (a veces llamada la pila de Bagdad) para su uso en el recubrimiento de materiales. Sin embargo, la electroquímica tal como es conocida hoy en día se remonta a los experimentos de **Alessandro Volta**, profesor de Filosofía Natural en la universidad de Pavia, alrededor de 1800. La inspiración de sus estudios pudo venir del famoso experimento de **Galvani** con ancas de rana, quien sostenía que el fenómeno tenía un origen biológico (electricidad animal) [5].

---

<sup>1</sup> The Hydrogen Economy Miami Energy (THEME) Conference, 18-20 Marzo de 1974, Miami Beach, Florida

<sup>2</sup> Norma UNE-IEC/TS 62282-1:2006

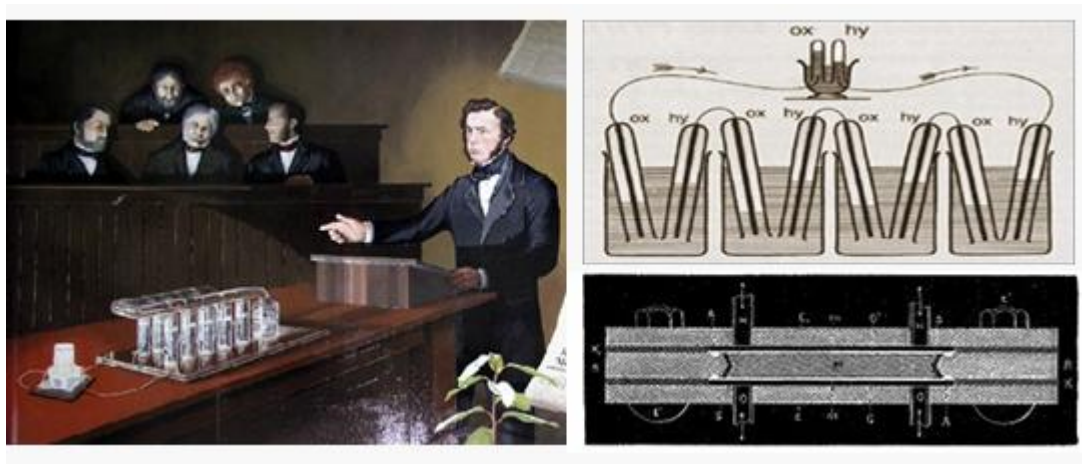


Figura 1.1. Izquierda: Ilustración de W.R. Grove mostrando el funcionamiento de su batería de gas utilizando una de las primeras lámparas incandescentes. Pintura sobre esmalte, en Woking, Surrey (Reino Unido). Derecha arriba: Esquema de la pila de W.R. Grove publicada originalmente [6]. Derecha abajo: Esquema de la pila de combustible construida por Mond y Langer en 1889.

Tras el descubrimiento, en 1839, por **Christian Friedrich Schoenbein** de que la unión controlada de hidrógeno y oxígeno puede ser utilizada para crear agua y electricidad, el científico y juez inglés **Sir William Grove** creó en 1843 una batería de gas (*gas battery*) [6]. Por ello se le conoce como el padre de las pilas de combustible. Trabajos sucesivos, como los de **Mond y Langer** (1889), **Taitelbaum** (1910), o **Bacon** en 1959, quien construyó la primera pila de uso práctico de aire e hidrógeno para mover un telar (de 5 kW), sentaron las bases del diseño básico de este tipo de dispositivos que fue utilizado posteriormente en las misiones espaciales de la NASA *Apollo*, *Gemini* y sucesivas, Figura 1.2 .



Figura 1.2. Pilas de combustible utilizadas a bordo de la misión espacial **Apollo** (izquierda) y **Gemini** (derecha). Museo de la NASA en Houston (EE.UU.).

A partir del uso de esta tecnología en las citadas misiones espaciales se produjo un aumento del esfuerzo en investigación y desarrollo. Como algunos de los hitos importantes para su comercialización masiva, la empresa constructora de automóviles *Daimler Benz* presentó, en 1994, su modelo *NECAR I* (New Electric CAR), propulsado por una pila de combustible. En 2001 *Ballard Power Systems* lanzó el primer sistema de generación de electricidad basado en una pila polimérica de baja temperatura (PEMFC) fabricado en serie. El apoyo de los gobiernos

a esta tecnología es decidido en nuestros días, en especial a partir de que Japón anunciase en el año 2000 el primer proyecto nacional encaminado al desarrollo de la tecnología de pilas de combustible a largo plazo [7]. La crisis que a partir de 2008 se ha formalizado en todo el mundo puede frenar las expectativas de desarrollo a corto plazo de esta tecnología debido a recortes en los presupuestos de investigación, aunque se espera que ello no impida el desarrollo a medio y largo plazo.

Durante la última década, la tendencia a flexibilizar la generación de energía y el incremento de la población mundial han llevado a un interés creciente en potenciar la generación distribuida. Se espera que la instalación de pequeñas centrales basadas en pilas de combustible pueda proporcionar electricidad y calor a los usuarios finales. Hoy en día, el hidrógeno se obtiene principalmente por reformado de hidrocarburos [8], por lo que mientras se alcanza un grado suficiente de madurez en la generación a partir de energías renovables, el acoplamiento de un reformador a una pila puede hacer que esta tecnología se propague rápidamente, gracias a la infraestructura ya creada de distribución de combustibles. Sin embargo, los elevados costes de producción de las pilas de combustibles, principalmente debido a la casi inexcusable necesidad de incorporar metales nobles como electrocatalizadores, principalmente Pt para el caso de pilas de baja temperatura, dificultan en gran medida este objetivo.

Hoy en día se conocen varios tipos de pilas de combustibles, que se suelen dividir en pilas de baja temperatura y alta temperatura. Una breve descripción de estos tipos se muestra en la Tabla 1.1

Tabla 1.1. Resumen de los tipos de pilas de combustibles existentes y sus principales características.

Tipo de pila de combustible	Tª de funcionamiento (°C)	Electrolito	Eficiencia (%)	Aplicaciones	Comentario
Alcalina (AFC)	70-100	KOH	35-40	De 10 a 100 kW, militar, espacial, transporte,	Baja tolerancia al CO <sub>2</sub>
Poliméricas (PEMFC)	60-100	Polímero	40-50	De mW a 500 kW, residencial, industria, transporte, portátiles,	Baja tolerancia al CO
Conversión directa de metanol (DMFC)	60-100	Polímero	40-50	De mW a 10 kW, residencial, industria, transporte, portátiles	Alto contenido en Pt
Ácido fosfórico	170-200	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	40-50	Hasta 10 MW, producción de electricidad	Sensible al CO
Carbonatos fundidos (MCFC)	600-1000	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50-60	Hasta 100MW, producción de electricidad	Necesita reciclar CO <sub>2</sub>
Óxido sólido (SOFC)	700-1000	YSZ (ZrO <sub>2</sub> estabilizada con Itria)	45-55	Hasta 100 MW, producción de electricidad	Acepta CO como combustible



### 1.1.1 Estado actual

Existen numerosos campos de estudio abiertos en las pilas de combustibles que se espera permitirán avanzar en la implantación a gran escala de esta tecnología. De acuerdo al estudio realizado por el CIEMAT [9] sobre los campos de mayor relevancia, la realización estimada de los objetivos a corto plazo se encuentra entre 2010 y 2014 para los más tempranos, como la mejora de los materiales o la obtención de catalizadores más activos, mientras que el mayor plazo que hoy se considera es el año 2024, correspondiente a la reducción de costes en la producción de pilas de baja temperatura por debajo de 50 €/kW.

Los principales problemas que deben ser resueltos hoy en día para lograr una introducción real de la tecnología PEMFC en la vida cotidiana son el alto coste de producción por unidad de potencia y una durabilidad similar a la de las tecnologías convencionales, a las que debe sustituir [2]. Aunque la reducción de costes de producción asociada a una fabricación masiva deben contribuir a reducir el precio de adquisición de estos dispositivos, algunos componentes en su estado actual de desarrollo, como el electrocatalizador, basado en metales nobles, principalmente Pt, o la membrana polimérica de intercambio iónico, tienen elevados precios de adquisición poco afectados por un aumento de la fabricación de pilas de combustibles. En el caso del electrocatalizador, el efecto es el opuesto, ya que el Pt es un material escaso [10].

#### ***Reducción de los costes asociados al electrocatalizador***

Son notables los progresos realizados en la última década en la reducción de la carga de Pt para las pilas alimentadas con hidrógeno y aire. Los resultados son electrodos con cargas entre 0,6 y 0,8 mg<sub>Pt</sub>·cm<sup>-2</sup> que rinden densidades de potencia de hasta 0,75 W·cm<sup>-2</sup> por monocelda, mientras soportan voltajes de alrededor de 0,68 V (esto significa un rendimiento de conversión de energía de un 58% basado en el potencial termodinámico del par H<sub>2</sub>/aire a 80°C y presión atmosférica) [11]. Lo anterior corresponde a una cantidad de Pt requerida de 0,85-1,1 g<sub>Pt</sub>·kW<sup>-1</sup>, lo que llevaría a que una PEMFC de 85 kW (necesarios para rendir 75 kW netos), necesitara entre 72 y 94 g<sub>Pt</sub> [12,13]. Dado que se acepta generalmente que las PEMFC tendrán una aplicación generalizada en la automoción, es de interés esbozar brevemente algunas de las dificultades que se encuentran en el propio dispositivo cuya resolución es imprescindible como paso previo a su uso generalizado.

Aunque las cifras anteriores representan un avance considerable frente a los valores característicos de la tecnología PEMFC en la última parte de la década de los 90, aún se requiere una reducción que se estima de unas cinco veces de la cantidad de Pt utilizada en la fabricación de *stacks* para aplicaciones a gran escala en automoción, debido a los costes elevados y a la posibilidad de suministro. Estas dos limitaciones dejarían de serlo si se consiguiese que la cantidad de Pt fuese menor de 0,2 g<sub>Pt</sub>·kW<sup>-1</sup> para voltajes = 0,65 V (estas

condiciones asegurarían un rendimiento de la conversión de energía del *stack* por encima del 55%) [14].

Existen tres grandes líneas de investigación para cumplir dicho requisito: (i) aumento de la densidad de potencia hasta los  $0,8-0,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $V = 0,65 \text{ V}$ , manteniendo las mismas cargas de Pt, por medio de la reducción de las pérdidas asociadas al transporte de masa a altas densidades de corriente; (ii) la reducción de la carga de Pt en los electrodos hasta valores cercanos a los  $0,15 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  manteniendo altas densidades de potencia, y (iii) búsqueda de materiales alternativos al Pt.

Las líneas de investigaciones anteriores, esbozadas para el campo de la automoción, son el reflejo de las principales líneas de investigación abiertas actualmente para lograr mejorar las prestaciones y rendimientos de las PEMFC, independientemente de su aplicación.

La reducción mencionada de las pérdidas de voltaje asociadas a un proceso de transporte de materia representa uno de los mayores campos de investigación en la actualidad. Por el momento, no es posible eliminar en *stacks* dichas pérdidas para densidades de corriente altas ( $1,5-2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) en suficiente medida. Sin embargo, diversos experimentos anuncian que en el nivel de investigación básica se han logrado reducciones en dichas pérdidas gracias a nuevos materiales y componentes bajo ciertas condiciones de operación [15].

Igualmente importante es el estudio cuidadoso de los caminos a seguir para conseguir la reducción de las cargas de Pt en los electrodos, así como descubrir procedimientos para mejorar la actividad catalítica por encima del estado actual de los catalizadores basados en Pt soportado sobre carbono (Pt/C).

En el estado actual de la tecnología, conseguir cargas de Pt en los electrodos anódicos cercanas a los  $0,05 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  [16], por lo tanto por debajo de  $0,2-0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  como valores usuales hoy en día, aparece como un reto asequible gracias a la elevada actividad catalítica del Pt para la reacción de oxidación del  $\text{H}_2$  [17]. Sin embargo, la reducción de la carga de Pt en el cátodo por debajo de los  $0,35 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  está limitada por la menor actividad del Pt para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) [18]. Por lo tanto, la reducción de la carga de Pt en el cátodo puede lograrse, cumpliendo los objetivos ya mencionados, mediante dos vías: (i) la optimización de la estructura del electrodo, para que el efecto de la reducción de la carga de Pt se vea limitado al predicho por la cinética de reacción en todo el rango de densidades de corriente (aproximadamente una caída de 20 mV al pasar de una carga de  $0,4$  a  $0,2 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ ); y (ii) el desarrollo y uso de catalizadores más activos basados en aleaciones de Pt o compuestos que carezcan de él. Se han reportado ensayos basados en aleaciones con ganancias en términos de actividad frente al Pt puro ( $\text{A}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ) = 2 tanto en electrolitos líquidos [19,20] como en PEMFC [21,22]. Nuevos métodos para la preparación de electrodos son

igualmente de interés si dan lugar a la formación de estructuras en las que el catalizador (Pt) se dispone de forma óptima para su completa utilización, como es el caso de la electropulverización recientemente desarrollada en nuestro laboratorio [23,24,25].

Existen razones importantes, además de las ya comentadas, para volcar esfuerzos en reducir la cantidad de Pt necesaria, incluso su eliminación por completo en caso de ser posible:

- El Pt es muy sensible a la contaminación en el sistema de alimentación. La contaminación presente en el H<sub>2</sub> de entrada, tal como CO, NH<sub>3</sub>, SH<sub>2</sub>, compuestos orgánicos sulfurados o hidrocarburos, o bien NO<sub>x</sub> o SO<sub>x</sub> en la corriente de entrada de aire, es un problema presente en el desarrollo de la tecnología de pilas de combustible [26]. Estas impurezas pueden envenenar fácilmente al Pt, resultando en una pérdida de área electroquímicamente activa. Este problema se ve, en cierta medida, controlado por las mayores tolerancias a ciertos contaminantes que algunos autores han apreciado en ciertas aleaciones de Pt [19].
- Para el caso de las pilas de combustible de metanol directo (DMFC), el Pt no es inerte frente a la oxidación del metanol en el cátodo de las mismas. En una DMFC, el metanol atraviesa la membrana desde el ánodo hasta el cátodo, donde reacciona en contacto con el catalizador de Pt, lo que conduce a una caída de potencial en la celda [27]. Para este tipo de pilas de combustible se han ensayado algunos compuestos que incluyen complejos metálicos como porfirinas de Fe o Co.

### **Durabilidad**

Las pilas tipo PEMFC sufren diversos procesos de degradación de sus componentes que limitan la vida útil de las mismas dentro del rango de condiciones de operación exigida por cada aplicación. Estos procesos están asociados a cuatro causas o pérdidas de rendimiento [28]: cinéticas, óhmicas, de transporte de masa y externas a la pila. Cada una de ellas provoca distintos efectos. A continuación se describen algunas de las causas que pueden provocarlas:

**Degradación cinética:** coalescencia de las partículas de electrocatalizador, disolución preferencial en aleaciones, contaminación del catalizador,...

**Degradación óhmica:** degradación de la membrana (como por ejemplo pérdida de grupos sulfónicos, altas temperaturas de operación), degradación de la capa difusora de gases, variaciones en la presión de compresión del ensamblaje de la pila por condiciones cambiantes de operación,...

**Degradación por transporte de masa:** cambio en el carácter hidrófobo/hidrófilo de los electrodos por degradación química, baja humedad relativa de los gases reactantes a la entrada, contaminación de la membrana,...

**Externas a la pila:** impurezas en los gases reactantes, bloqueo por agua de conducciones internas por un mal diseño o condiciones de operación, diferencias de presión elevadas entre cámara anódica y catódica,...

Los requerimientos de durabilidad para una pila de combustible dependen de la aplicación práctica a la que son destinadas. El rango de durabilidad para aplicaciones de automoción en coches se sitúa entre 3 000 y 5 000 horas, mientras que en un autobús de pasajeros urbano se requieren unas 20 000. Las aplicaciones estacionarias demandan un elevado número de horas de funcionamiento con poca o ninguna degradación apreciable, por lo que se estima que en este caso las pilas deben alcanzar las 40 000 horas [28].

Algunos de los avances más importantes a ser logrados en el corto plazo para aumentar la vida útil de las pilas tipo PEMFC son [29]:

- Desarrollo de nuevas membranas de baja resistencia incluso a bajas humedades relativas (alrededor de  $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para una HR del 50%).
- Desarrollo de nuevas aleaciones de Pt como electrocatalizador con actividad mejorada respecto de los catalizadores Pt/C.
- Nuevos materiales de soporte más estables para electrocatalizadores ante condiciones de operación típicas.

## 1.2 Pilas poliméricas de intercambio protónico (PEMFC)

Las pilas de combustible PEMFC convencionales están compuestas por tres componentes principales: el electrolito conductor protónico, el ánodo y el cátodo. Estos tres componentes forman el ensamblaje membrana electrodos (MEA, *membrane-electrode assembly*), como se aprecia en la Figura 1.3.

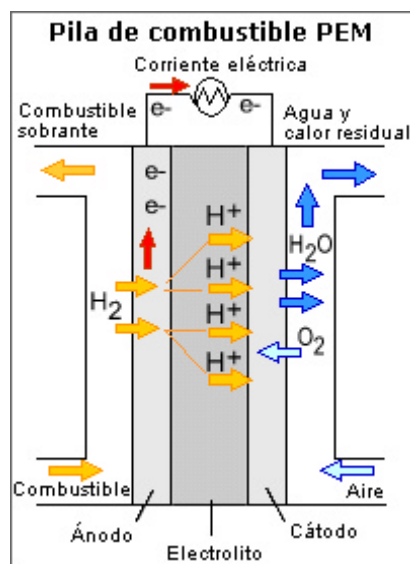
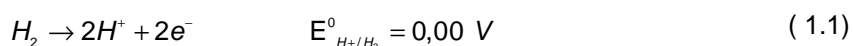


Figura 1.3. Esquema del funcionamiento de una pila tipo PEMFC alimentada por aire.

Cada celda individual así descrita trabaja debida a diversos mecanismos limitantes por debajo de su potencial termodinámico correspondiente a la temperatura de trabajo y presión de los gases en el interior, (por ejemplo 1,23 V a 298 K y presión atmosférica en ánodo y cátodo). Para las aplicaciones que requieren mayor voltaje y alta potencia se apilan en serie el número necesario de estas celdas, para formar una pila de combustible, lo que se suele denominar según la nomenclatura inglesa *stack*. La terminología española lo ha traducido como “pila de combustible de múltiples celdas” (AENOR).

En el ánodo se produce la reacción de oxidación del  $H_2$ , generalmente humidificado a la entrada, en los sitios activos donde se encuentra el electrocatalizador en contacto con el gas y con algún camino de conducción iónico hacia el electrolito:

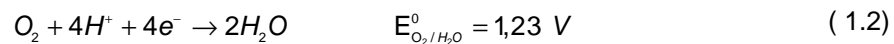


Donde el superíndice <sup>0</sup> representa condiciones estándar (298 K, y 1 bar de presión).

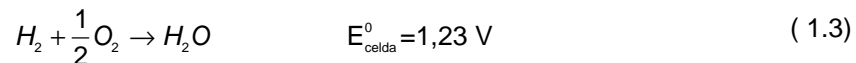
Los protones originados en el ánodo se difunden a través de la membrana en forma de  $H_3O^+$ , constituida habitualmente por un polímero perfluorosulfónico o por cualquier otro electrolito

conductor protónico, mediante un mecanismo de salto de protones entre las moléculas de agua o asociados a la difusión de moléculas de agua por los canales nanométricos de dicha membrana. En paralelo, los electrones se desplazan por un circuito eléctrico externo desde el ánodo hasta el cátodo. La combustión química directa se evita gracias al electrolito, que separa el combustible ( $H_2$ ) del oxidante ( $O_2$ ).

El cátodo presenta una estructura porosa similar a la del ánodo. Es alimentado por  $O_2$  puro o bien aire, generalmente humidificados. En él se produce la reacción de reducción del oxígeno para formar agua, tomando los electrones necesarios del circuito externo y combinándose con los protones que atraviesan la membrana [8]:



Por lo tanto la reacción global producida en una pila de combustible tipo PEMFC es:



Los electrones liberados en el ánodo circulan a través del material de interconexión, generalmente placas bipolares de grafito denso y posteriormente conductores metálicos como colectores de corriente y cables de conexión eléctrica.

### 1.2.1 Componentes de una PEMFC

A continuación se describen brevemente los principales componentes de una pila tipo PEMFC. Como ya se ha comentado más arriba, el ensamblaje membrana electrodo (MEA) es el núcleo de una PEMFC, sin embargo, otros componentes son necesarios para asegurar un correcto aporte de los gases reactivos, una buena eliminación del agua producida y una adecuada conducción de los electrones generados desde el ánodo hasta el cátodo. A continuación se describen en el orden en que se encuentran desde la membrana hasta las placas terminales.

#### **Electrolito polimérico**

Se trata de una membrana conductora de protones mediante intercambio iónico que proporciona el necesario camino de conducción desde el ánodo hasta el cátodo. Los espesores varían desde los 25 a los 250  $\mu m$  [29]. El tipo de membrana más usada en la actualidad consiste en una cadena polimérica con grupos sulfónicos [30]. Un ejemplo de este tipo de membranas es la denominación comercial Nafion®, cuya estructura se representa en la Figura 1.4, fabricado por *DuPont* (Willmington DE, EE.UU.), donde los grupos sulfónicos están incorporados en una cadena fluorada basada en la estructura del PTFE, Figura 1.4:

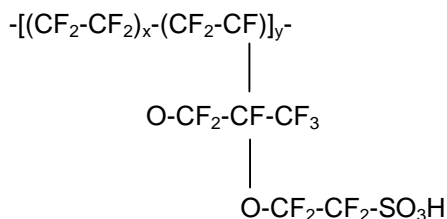


Figura 1.4. Estructura química del Nafion®

Al hidratar la membrana los canales del polímero se llenan de agua y los grupos sulfónicos se disocian en iones  $\text{H}^+$  hidratados móviles e iones  $\text{SO}_3^{-2}$  inmóviles. La movilidad de los iones  $\text{H}^+$  y por lo tanto la conductividad de la membrana dependen fuertemente del contenido en agua [31]. Por lo tanto, su correcta humidificación es un parámetro crucial para la operación de la pila. Una falta de humidificación correcta y una pérdida de estabilidad química a elevadas temperaturas limitan la temperatura de operación hoy en día a 100-120°.

Las características deseables que debe cumplir un electrolito para una PEMFC son [32]:

- Alta conductividad iónica para soportar altas corrientes con pérdidas óhmicas mínimas y conductividad electrónica nula.
- Alta estabilidad térmica.
- Buena estabilidad mecánica en las condiciones de operación de la pila; estabilidad dimensional suficiente para preparar el MEA.
- Impermeable a los gases, debe ser una buena barrera frente a las especies reactivas ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), necesaria para minimizar las pérdidas por cruzamiento.
- Química y electroquímicamente estable en las condiciones de operación de la pila.
- Buena compatibilidad química con el entorno de la pila de combustible, fácil procesamiento para la preparación de la MEA.

### **Electrodos**

Los electrodos anódico y catódico se ponen en un contacto tan íntimo como sea posible con la membrana polimérica a ambos lados de la misma, como aparece en la Figura 1.3. Los electrodos consisten en una capa catalítica activa de reducido espesor (alrededor de 15  $\mu\text{m}$  en electrodos comerciales, ver apartado 3.2.3 de esta tesis), situada sobre una capa difusora de gases, Figura 1.5.

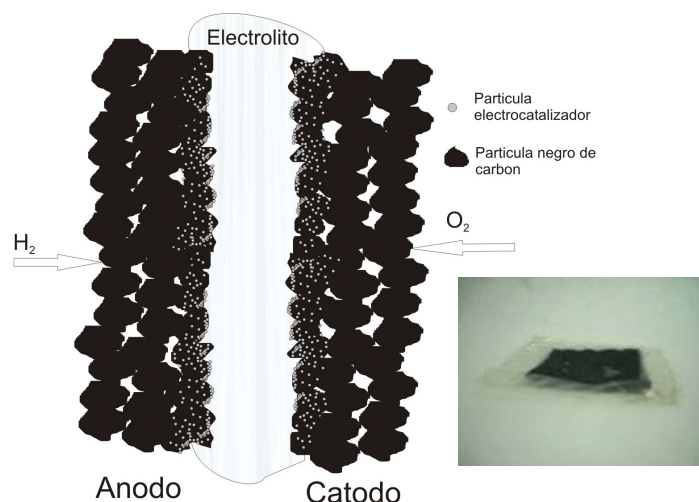


Figura 1.5. Representación esquemática de un MEA en las proximidades del electrolito. La capa catalítica está representada por aquellas zonas en las que existen partículas de electrocatalizador. Fotografía de uno de los MEA preparados en esta tesis.

Como se ha mencionado más arriba, las pilas tipo PEMFC suelen utilizar metales nobles como electrocatalizador (en el apartado 1.4 de esta tesis se puede encontrar una discusión más detallada sobre los electrocatalizadores utilizados en la actualidad). Para conseguir la mayor dispersión y por consiguiente la mayor superficie posible de electrocatalizador activo, los electrodos generalmente lo contienen en forma de partículas nanométricas aproximadamente semiesféricas (de entre 2 y 8 nm) soportadas sobre granos de negro de carbón de alta superficie específica (alrededor de  $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) de unos 50 nm de diámetro, ver Figura 1.5. La estructura soporte de carbón asegura una buena conductividad electrónica a través de la capa catalítica. Su estructura porosa permite el acceso de los gases reactantes a los sitios activos y proporciona una vía de evacuación del agua producida en el cátodo o sobrante en el ánodo. Debido a que es necesario que posea buenas propiedades conductoras iónicas, la suspensión a partir de la cual se deposita el catalizador suele incluir el mismo material electrolítico utilizado en la MEA, generalmente Nafion® en forma líquida [33].

La reacción electroquímica tiene lugar en las zonas de coexistencia de las tres fases (gas reactante, catalizador y electrolito). Para un correcto funcionamiento de la capa catalítica debe asegurarse un rápido acceso a caminos de conducción iónicos y electrónicos en toda la capa catalítica.

La capa catalítica está situada sobre una capa difusora de gases de entre 100 y 300  $\mu\text{m}$ . Ésta está usualmente compuesta por una estructura carbonosa (en forma de fibras trenzadas o de tela de papel). Su papel es asegurar una buena conductividad electrónica entre la capa catalítica y el colector de corriente. Conecta las placas bipolares con la capa catalítica y por lo tanto proporciona acceso homogéneo de los gases de entrada a la capa catalítica, la eliminación del agua producida y de los gases que no han reaccionado. Dado que se requiere



que sea capaz de evacuar agua, se le aplican tratamientos para dotarla de mayor carácter hidrófobo, que suele consistir en su impregnación con PTFE.

### **Placas bipolares**

Las placas bipolares reúnen la corriente generada por los electrodos y distribuyen los gases de entrada de forma aproximadamente uniforme en la parte trasera de la capa difusora de gases. El material más común es el grafito, debido a su bajo precio, adecuada estabilidad química y térmica y su bajo peso frente a otros materiales conductores como el acero inoxidable. Están compuestas por canales mecanizados [34] con distintos diseños, con el objeto de distribuir de forma homogénea los gases de entrada, así como para asegurar una correcta evacuación del agua generada hacia la salida, ver Figura 1.6. Deben presentar alta conductividad y buenas propiedades mecánicas, ser impermeables a los gases ( $O_2$ ,  $H_2$  y  $N_2$ ) además de bajo peso en aplicaciones portátiles o de transporte.

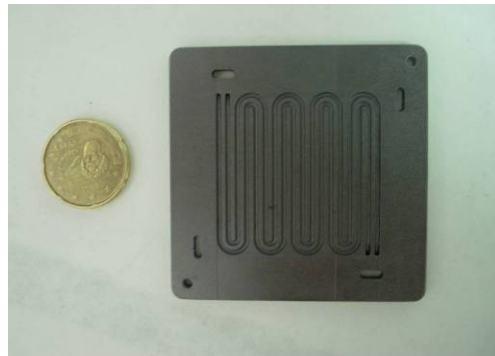


Figura 1.6. Fotografía de una placa bipolar utilizada en los montajes en monocelda de esta tesis.

La mejora de las placas bipolares es uno de los campos de estudio abiertos hoy en día para mejorar las cualidades frente a la corrosión y disminuir la fragilidad de las placas de grafito, que hace crítica una aplicación precisa del apriete de la pila para evitar su fractura. La principal vía de investigación actualmente es la de recubrimientos conductores para aceros inoxidables [35, 36]

### **Colectores de corriente**

Son piezas destinadas a recoger la corriente generada por los electrodos y están conectadas con el circuito exterior. Deben poseer una excelente conductividad eléctrica y alta estabilidad a la corrosión, por lo que es usual fabricarlas en metales nobles o metales no nobles con recubrimientos de Au o similar. Estas piezas pueden no existir en el caso de que las placas terminales estén eléctricamente aisladas entre sí y por lo tanto puedan desempeñar su papel.



Figura 1.7. Fotografía de una placa colectora de corriente con recubrimiento de Au utilizada en los montajes en monocelda de esta tesis.

En los experimentos descritos en esta tesis se han utilizado placas colectoras de corriente con recubrimiento de Au, ver Figura 1.7.

La unión de los componentes descritos junto con las placas terminales, que cierran y permiten la compresión de la misma, junto con el sistema de cierre fugas, generalmente formado por juntas de material inerte, da lugar a una pila de combustible. En el caso de que esté formada por un MEA, se denomina montaje en monocelda, como el de la Figura 1.8, usada en esta tesis, mientras que si tiene más de uno, se denomina apilamiento o *stack*. Los *stacks* requieren de un sistema de refrigeración para su correcto funcionamiento, por lo que pueden encontrarse conducciones para el paso del refrigerante intercaladas entre los MEAs del montaje, como en el caso del stack comercial desarrollado por *Ballard Power Systems*, Figura 1.8.

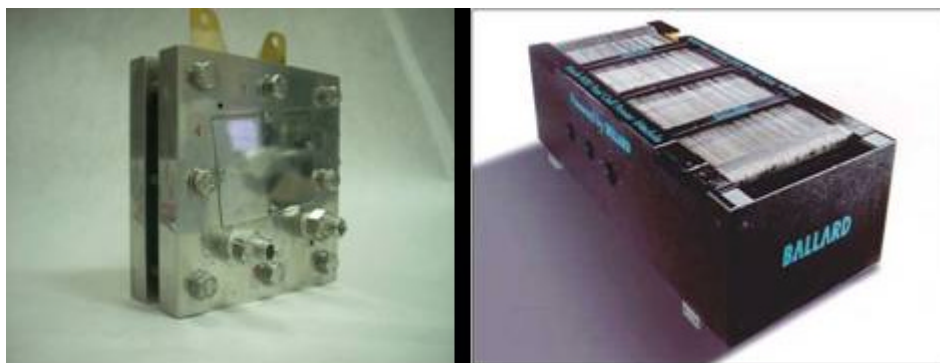


Figura 1.8. Izquierda: fotografía de una monocelda tipo PEMFC usada en esta tesis. Derecha: *stack* comercial.

## 1.2.2 Preparación de electrodos para PEMFC.

Los electrodos de PEMFC son materiales compuestos, con un cierto grado de complejidad, constituidos por componentes muy diferentes, como se ha mencionado en el apartado anterior 1.2.1. Con ello se logra una estructura porosa en la que puede maximizarse la formación de

zonas de triple interfase (sólido-líquido-gas) donde tiene lugar la reacción electroquímica. Esta tesis se centra en la descripción de un método novedoso de preparación y depósito de electrocatalizadores sobre la superficie del electrodo: el electrodeposición. Esta es una de las etapas de la fabricación de un electrodo, por lo que se pasa a describir con mayor detalle los métodos utilizados en la actualidad.

Conseguir que la carga total de platino presente en los electrodos sea la menor posible, y llegar a menos de  $0,5 \text{ g}_{\text{Pt}} \cdot \text{kW}^{-1}$  [37] es un objetivo para el futuro. Inicialmente, hasta la década de los 90 del siglo XX se utilizó negro de platino como único constituyente de la capa catalítica. Entonces, la carga de catalizador necesaria era superior a  $4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Un avance importante se consiguió al utilizar platino soportado sobre carbón, que permitió disminuir el contenido de metal por debajo de  $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  [38]. Se obtuvieron buenos resultados con electrodos de doble capa impregnados con Nafion<sup>®</sup> utilizando sustrato de papel de carbón [39], así como electrodos multicapa impregnados sobre un sustrato de tela de carbón [40]. En cualquier caso, la utilización de platino, incluso en los electrodos con mejor funcionamiento, resultó ser muy bajo (10-25%).

En estudios sucesivos, para incrementar la utilización del catalizador, la solución diluida de electrolito (ionómero) se mezclaba previamente con el catalizador y se depositaban sobre el difusor de gas [41]. La formulación actual más utilizada para las suspensiones catalíticas consiste en la mezcla del catalizador, la disolución de Nafion<sup>®</sup> junto con distintos líquidos dispersantes [33].

### ***Técnicas de depósito de los catalizadores***

Las técnicas para la fabricación de electrodos se han venido desarrollando durante los últimos 30 años [42]. El depósito de las tintas catalíticas mediante distintas técnicas es el método de preparación de electrodos para PEMFC más utilizado, aunque existen otros métodos que se describirán más adelante. Parte de la aplicación del catalizador sobre la membrana polimérica o sobre el difusor de gases. En el primer caso, las películas de electrodo se adhieren a la membrana por ambas caras [38,39]. En el segundo caso, la suspensión catalítica se deposita sobre el difusor de gases [41], uniéndose posteriormente y mediante un prensado en caliente a la membrana polimérica. Algunos de los métodos descritos más adelante se pueden utilizar de ambas formas.

Uno de los objetivos a corto plazo en la fabricación de electrodos es la reducción del espesor de la capa catalítica por debajo de  $15\text{-}20 \text{ } \mu\text{m}$  [42]. Como consecuencia, las resistencias óhmicas, debidas al paso de corriente por un medio conductor y las debidas al transporte de masa, asociadas a un deficiente aporte de gases reactantes a la capa catalítica, se reducirían en gran medida, dado que ambas aumentan a medida que lo hace el grosor de la capa catalítica a igualdad de otras condiciones.

Entre las técnicas utilizadas para el depósito de las tintas catalíticas, la **impregnación** o “pintado” es la más sencilla, aunque presenta inconvenientes como la dificultad para lograr una alta dispersión del Pt depositado. Este método y sus variaciones son con frecuencia denominados en la literatura como *thin-film methods* [43,44]. Se ha utilizado la técnica del **screen-printing** [44] como alternativa. Las técnicas consistentes en la generación de un aerosol (*spray*), bien sea en forma de **pulverización** [43] o **electropulverización**, son muy prometedoras para la fabricación comercial de electrodos, debido a que su escalado es más sencillo, y permite la producción en línea totalmente automatizada. La técnica de electropulverización permite conseguir depósitos con elevada área específica [23,25,33]. La tecnología de depósito mediante impregnación ha obtenido densidades de corriente de alrededor de  $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  a voltajes de 0,6 V en pilas de  $\text{H}_2$ /aire operando con Nafion® 112 y con cargas de depósito tan bajas como  $0,13 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  en el electrodo catódico [38].

Entre los métodos alternativos a los anteriores, se encuentran: la técnica denominada **rolling** está basada en la aplicación de la mezcla del catalizador y el ionómero en forma de polvo seco mediante un proceso de rodamiento [45], consiguiendo una capa uniformemente distribuida. Mediante esta técnica se alcanza un grosor de la película de unos 5  $\mu\text{m}$ , reduciendo así la cantidad de catalizador necesario y el coste final. Uno de los métodos más ampliamente estudiados ha sido la deposición por pulverización catódica o **sputtering** [44,46]. El **sputtering** permite un alto porcentaje de Pt electroquímicamente activo en capas muy delgadas, aunque el rendimiento de la capa depositada parece extremadamente sensible a las condiciones de depósito y espesor de la misma [38]. Esta delgada capa de catalizador mostró una mejora notable en cuanto a la utilización del catalizador, consiguiendo con  $0,043 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  un funcionamiento similar al alcanzado con cargas de  $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Otras técnicas, como del depósito mediante doble haz de iones (**IBAD**), propuesta por Saha y colaboradores en 2006 [47] y que combina el depósito físico de vapor con el bombardeo de iones puede ser especialmente adecuado para las micro pilas de combustible. En el año 2000, Brankovic y colaboradores [48] propusieron el depósito espontáneo (**electroless**) de Pt sobre partículas de Ru como técnica adecuada para la síntesis de un catalizador resistente al envenenamiento por CO. Ensayos sobre oxidación de  $\text{H}_2$  a concentraciones de CO de 50 ppm proporcionaron un voltaje estable durante ensayos de 100 h.

La **electrodeposición** [49,50] es una técnica de deposición directa, que ha atraído la atención debido a su facilidad de preparación y su bajo precio. Usando este método es posible disminuir la proporción Pt/C, obteniendo películas de catalizador eficaces, de espesor igual o menor al obtenido con otros métodos ya descritos [49,51]. El electrodeposición de metales y de aleaciones es una técnica que puede tener un lugar destacado en la síntesis de electrocatalizadores para las PEMFC. Es una técnica que requiere baja temperatura y es aplicable a escala microscópica y macroscópica [52]. Permite un buen control de la cantidad de electrocatalizador depositado, y

puede ser utilizado para el depósito de películas o partículas de metal, aleaciones o compuestos. Esta tesis muestra los resultados obtenidos mediante dicha técnica en la fabricación de electrodos de baja carga de Pt a través de la síntesis de electrocatalizadores de Pt y aleaciones de Pt-Co.

### **1.3 La reacción de reducción de oxígeno (RRO) en una pila de combustible.**

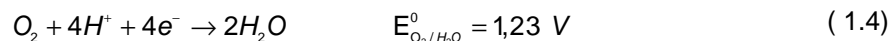
La reacción catódica del oxígeno es una de las reacciones electroquímicas más estudiadas, probablemente, la segunda tras la oxidación anódica de  $H_2$ . A pesar de ello, el mecanismo de la reacción es aún objeto de debate y ha generado abundante literatura hasta nuestros días.

La mayor parte del impulso en el estudio en la RRO en los años 60 y 70 del siglo XX se debió al interés de las pilas de combustibles de baja temperatura, ya que en los primeros momentos de desarrollo ya se apreció el hecho de que el alto sobrepotencial de la RRO en las condiciones de operación de una pila de baja temperatura era uno de los principales obstáculos para la fabricación de pilas de alta eficiencia [53]. La RRO sigue hoy en día presentando un elevado sobrepotencial, a pesar de las mejoras continuas que se vienen realizando en la preparación de nuevos electrocatalizadores y los métodos de depósito, por lo que es justo decir que permanece como uno de los retos fundamentales para el desarrollo de esta tecnología.

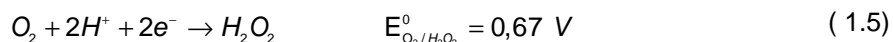
#### **Mecanismos de reacción.**

El mecanismo de la RRO puede depender de múltiples factores, incluyendo el material del sustrato, electrocatalizador utilizado, el electrolito, el voltaje del electrodo, la temperatura, etc. [53]. La RRO puede ocurrir según dos caminos de reacción en vía ácida.

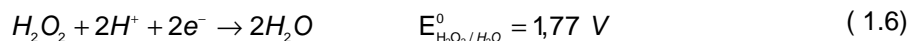
**Vía directa** (4 electron pathway):



**Vía indirecta** (2 electron pathway):



Seguida de la reducción del peróxido



O de la descomposición del peróxido



La vía directa parece predominar en catalizadores basados en metales nobles (p.j. Pt, Pd, Ag), óxidos metálicos (p.j. perovskitas) y algunos macro complejos de metales de transición (diporfirinas de cobalto sobre grafito). La vía indirecta es predominante sobre grafito, la mayor parte de los carbones, Au, Hg o la mayoría de metales cubiertos por sus propios óxidos [53]. Promover la vía directa mediante el uso de electrocatalizadores adecuados es un objetivo fundamental en el desarrollo de cualquier electrocatalizador para la RRO. La formación de peróxido de hidrógeno disminuye la eficiencia de conversión, además, su capacidad oxidante puede corroer componentes del catalizador o la membrana [30]. Así, los radicales de peróxido de hidrógeno producidos pueden atacar al soporte de carbono de la capa catalítica, así como a la membrana (o al inonómero en la capa catalítica), lo que puede llevar a una considerable degradación de los materiales con la consecuencia final del fallo total de la pila de combustible.

Se han propuesto un gran número de mecanismos de reacción para la RRO. Es una reacción de transferencia multielectrónica que puede presentar, a priori, un elevado número de especies intermedias y reacciones limitantes. Aunque la discusión de los mismos sobrepasa el alcance de esta introducción, se muestra a continuación el modelo presentado por Damnjanovic y colaboradores tomado de la recopilación de Kinoshita [53],

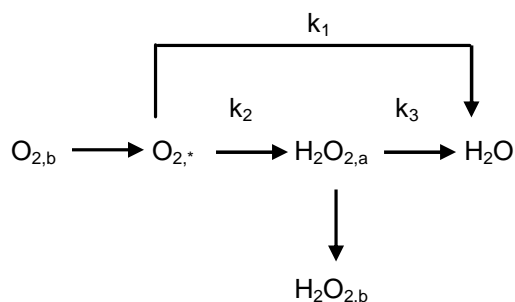


Figura 1.9. Modelo de mecanismo para la reducción de oxígeno en electrolito líquido. Simbología: <sub>a</sub>, adsorbido en la superficie; \*, en las inmediaciones de la superficie del electrodo; <sub>b</sub>, en el seno de la disolución.  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$  corresponden a las constantes de reacción de las reacciones (1.4), (1.5) y (1.6), respectivamente.

Como ya se ha mencionado, la cinética de la RRO es lenta, lo cual repercute en pérdidas de polarización de entre 0,3 y 0,4 V en las condiciones de operación de una pila de combustible. Una mejora en la eficiencia de las PEMFC requiere encontrar electrocatalizadores con elevada actividad para la RRO. Otros requerimientos importantes, como la estabilidad a temperaturas de hasta 120 °C y ante ambientes altamente corrosivos hace a los metales nobles candidatos apropiados. Entre los metales nobles puros, el Pt muestra el menor sobrepotencial y la RRO discurre principalmente a través de la vía directa. Es evidente hoy en día que el Pt actúa como “estado del arte” en la electrocatálisis en los electrodos de aire/oxígeno de las PEMFC.

## 1.4 Electrodeposición. Aplicación a la preparación de electrodos.

La técnica de electrodeposición se define por la IUPAC de modo muy general como “*el depósito de un material disuelto o en suspensión mediante un campo eléctrico sobre un electrodo*” [54]. Se utiliza principalmente para depositar una capa de material que confiera al sustrato alguna propiedad deseada, que en su estado original no presenta, como la resistencia a la abrasión, protección ante la corrosión, características lubricantes, cualidades estéticas, etc. Otra aplicación de la electrodeposición es el aumento finamente controlado del grosor de piezas, bien sea en su totalidad o en determinadas zonas.

Su principio de funcionamiento es análogo al inverso de una celda galvánica: la pieza a ser recubierta actúa como cátodo. El material del ánodo es tal que se produce una reacción de oxidación, bien sea del propio electrolito o de alguna especie en disolución, aunque en algunas ocasiones se utiliza un ánodo del material del cual se desea recubrir. En el caso estudiado en esta tesis se produce la reducción de sales de Pt o Pt y Co sobre el sustrato catódico y la oxidación del electrolito en el contraelectrodo. Ánodo y cátodo se sumergen en el electrolito, que contiene una o varias sales del material a depositar, así como otros iones que permiten el paso de la intensidad eléctrica, denominado electrolito de fondo o soporte (ácido bórico en nuestro caso). Al imponerse un voltaje entre cátodo y ánodo mediante un circuito externo, de forma que el potencial reductor al que es sometido el sustrato catódico es tal que vence los requerimientos termodinámicos y la energía de activación de la reducción catódica de depósito, el circuito externo proporciona los electrones necesarios para que los iones disueltos sean reducidos en la interfaz entre la disolución y el sustrato catódico. En el ánodo se produce una reacción de oxidación (si el material del ánodo es el destinado a recubrir el cátodo, el metal es disuelto, no siendo este el caso tratado en esta tesis) [55]. En el caso en que la única fuente de cationes sea la añadida al inicio en la disolución, como ocurre en los experimentos descritos más adelante, la disolución varía su concentración de forma permanente, lo cual puede afectar en periodos largos de depósito a las características del mismo. Los volúmenes de disolución y las concentraciones empleadas en esta tesis fueron calculados para asegurar una disminución despreciable de la concentración de sales de Pt y/o Co durante los experimentos.

**Luigi Brugnatelli** es considerado como el primero en aplicar un proceso de electrodeposición para el recubrimiento de oro. En 1805 ya había refinado su procedimiento de depósito en grado suficiente para depositar una fina capa de oro sobre grandes objetos de plata. En una carta escrita a la revista belga de física y química (*Belgian Journal of Physics and Chemistry*), se puede leer lo siguiente:

*"I have lately gilt in a complete manner two large silver medals, by bringing them into communication by means of a steel wire, with a negative pole of a voltaic pile, and keeping them one after the other immersed in ammoniuret of gold newly made and well saturated".*

Su trabajo permaneció desconocido fuera de Italia durante largo tiempo. En 1839, sin embargo, científicos rusos y británicos habían desarrollado procesos similares para el depósito de cobre para maquinaria de imprenta. En 1840, **Henry y George Elkington** refinaron el proceso para recubrimientos de oro y plata. En colaboración con **John Wright**, desarrollaron fórmulas basadas en cianuro de potasio. En sus talleres nacieron las primeras patentes industriales para el depósito de oro y plata [56].

Ya en 1850 los métodos de electrodeposición para níquel, estaño y cinc se comercializaban y fueron aplicados a procesos de ingeniería con propósitos comerciales. Mientras la industria basada en el electrodeposición de metales crecía durante la segunda mitad del siglo XIX y la primera mitad del XX, no se publicaron avances significativos. Sin embargo, se produjeron grandes refinamientos de técnicas ya conocidas y se amplió la gama de metales de recubrimiento durante el gran auge que experimentó la aviación durante ambas guerras mundiales, como el cromado, depósito de bronce, de sulfamato de níquel, entre otros. Los equipos de electrodeposición evolucionaron desde el uso manual de cubas de madera hacia equipos completamente automatizados, capaces de procesar toneladas de piezas a recubrir por hora, como el que aparece en la Figura 1.10. Hasta finales de los años 40 del siglo XX no se produjo un salto tecnológico en el electrodeposición [52].



Figura 1.10. Electrodeposición industrial en serie. Proceso automatizado.

En la actualidad se posee un conocimiento más profundo de los principios electroquímicos subyacentes al proceso. Se ha conseguido un mayor control sobre las características del depósito, como grosor, eficiencia coulombica o el acabado de las superficies. El resurgimiento del interés sobre el electrodeposición se ha debido en gran medida a tres campos de aplicación:



- Deposición de metales para la fabricación de circuitos integrados.
- Depósito de materiales magnéticos para dispositivos de almacenamiento.
- Depósito de estructuras multicapa.

Como ejemplo, el electrodeposición de Cu para las líneas de interconexión de los circuitos integrados consigue espesores de menos de 0,02  $\mu\text{m}$ . [52]. Otros usos habituales en la industria son la fabricación de componentes para aviación, electrodos, álabes de turbina o joyería [57]

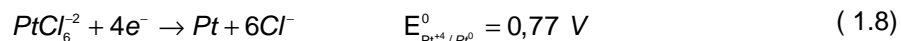
Una forma particular de electrodeposición puede hacerse sin paso de corriente por un circuito externo, conocida como electrodeposición espontánea o *electroless*. En este caso, se requiere un electrodo actuante como sustrato del depósito en contacto con una disolución que contiene la sal o sales del metal a depositar junto con un agente reductor. El proceso de reducción del metal se lleva a cabo de forma espontánea (incremento de la energía libre de la reacción negativo,  $DG < 0$ ). Este proceso se ha propuesto para la síntesis de nanopartículas de electrocatalizadores [48], y se usa habitualmente para recubrimientos basados en cinc, ofrecidos de forma rutinaria en la industria [58], entre otros usos. En algunos casos, no se requiere agente reductor en disolución, ya que algunos grupos funcionales en la superficie del electrodo pueden desencadenar esta reacción. Cabe mencionar que este fenómeno se ha observado, en el campo de la síntesis de electrocatalizadores, en el sistema formado por carbono vítreo y hexacloroplatinato en disolución, actuando los grupos funcionales oxigenados de la superficie del electrodo como agentes reductores.[59].

### 1.4.1 Electrodeposición de Pt.

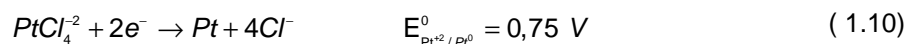
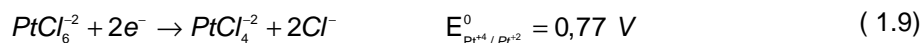
La síntesis por electrodeposición, debido a sus características, puede ayudar en la preparación de electrodos con mayor estabilidad, utilizando menores cargas de Pt, así como en la búsqueda de nuevos electrocatalizadores basados en nuevas formas de depósito de Pt, como en la incorporación de Pt en polímeros conductores [60], aleaciones [61], o incluso en catalizadores carentes de Pt [62].

Durante el proceso de electrodeposición, el crecimiento de partículas de Pt tiene lugar por la transferencia de electrones desde el sustrato hasta la especie  $[\text{PtCl}_6]^{-2}$  en disolución. Las partículas tenderán a nuclear y crecer preferentemente en los sitios electroquímicamente más activos, como escalones y terrazas, o grupos superficiales oxigenados carbonosos como aldehídos, cetonas o alcoholes, resultando en una interacción fuerte con el sustrato que conlleva una mayor estabilidad e las partículas depositadas. El ácido hexacloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) es el precursor más usado debido a su disponibilidad, estabilidad y buena solubilidad

en medio ácido [63]. Se ha utilizado como precursor en esta tesis. Se reduce a Pt metálico de acuerdo a la siguiente reacción:



La reacción anterior parece ocurrir mediante la formación de  $PtCl_4^{2-}$  como paso intermedio [64]:



Para el caso de depósito a bajo sobrepotencial ( $\approx 0,1 \text{ V}$ ), se ha propuesto que el mecanismo sobre grafito tipo HPOG (grafito altamente orientado) involucra la especie  $PtCl_5^{2-}$  en un paso intermedio, si bien los sobrepotenciales aplicados para el electrodeposición de Pt en esta tesis son mucho mayores [65]. Si la reacción (1.10) es más lenta que la reacción (1.9), la especie intermedia  $PtCl_4^{2-}$  puede permanecer en disolución, resultando una menor eficiencia en el depósito de Pt en el proceso global, reacción (1.8), es decir, una menor eficiencia faradaica. Esta situación se ve favorecida por bajos sobrepotenciales. En los experimentos descritos en esta tesis los sobrepotenciales aplicados para el electrodeposición de Pt son elevados, de  $0,7 \text{ V}$  como mínimo, por lo que este fenómeno no se dio con alta probabilidad. Sin embargo, la eficiencia faradaica podría ser mayor debido a la siguiente reacción, dando lugar a la deposición química de Pt:



No obstante, esta reacción presenta una cinética lenta a temperatura ambiente [66]. Basado en lo anterior puede afirmarse que el proceso de electrodeposición de Pt llevado a cabo en esta tesis se desarrolló con probabilidad de acuerdo a las reacciones (1.9) y (1.10).

### ***Métodos de electrodeposición para la preparación de electrocatalizadores para PEMFC.***

La morfología habitual de los electrocatalizadores en los electrodos de una pila de combustible es la de nanopartículas, que dotan a la capa catalítica de una elevada área específica. En el caso de la RRO en el cátodo de una pila de combustible que utilice nanopartículas de Pt, se ha encontrado una relación entre el tamaño de partícula y la actividad catalítica, ofreciendo un máximo alrededor de  $5 \text{ nm}$  [67]. Para el caso del electrodeposición por partículas de Pt sobre diversos sustratos se aplican con éxito técnicas potenciodinámicas (barrido de potencial o voltametría), *electroless* y pulsos de potencial, adecuadas para favorecer la nucleación y crecimiento de las mismas [68,69]. Otros parámetros experimentales que deben ser controlados son la composición y agitación de la disolución o la temperatura.

La preparación de electrodos mediante electrodeposición de Pt es un método reciente que otros autores han iniciado y publicado, siguiendo distintas aproximaciones, como la impregnación de la capa catalítica con el precursor de Pt seguido de electrorreducción [70,71] o el electrodeposición a través de una membrana (*through-membrane deposition*), basado en el paso de cationes precursores de Pt a través de la misma [72,73]. El depósito directo mediante pulsos de potencial sobre la superficie de un electrodo, parte del objeto de esta tesis, puede encontrarse en los trabajos de Popov y colaboradores, [49,50,74]. A pesar de ello, no se encuentran en la literatura estudios sobre la influencia de los múltiples factores experimentales que influyen en el proceso. De igual forma, no se han encontrado trabajos previos sobre el electrodeposición de aleaciones de Pt-Co, otro de los objetivos de esta tesis. Cuando el proceso de electrodeposición se aplica a la capa difusora de gases de un electrodo para PEMFC la síntesis del electrocatalizador y el depósito del mismo ocurren de forma simultánea, ya que las partículas de electrocatalizador son sintetizadas y depositadas sobre la superficie de la capa difusora, formada por negro de carbón.

Una característica particular de la preparación de electrodos para PEMFC mediante electrodeposición, que condiciona en gran medida la morfología y la composición del depósito, es el uso de un sustrato de carbón microporoso, formado por la zona superior de la capa difusora de gases. La elevada porosidad del sustrato implica que el electrolito penetre hasta cierta profundidad y por lo tanto, la reacción electroquímica se produzca en un espacio tridimensional, ver apartado 4.3, frente a la descripción bidimensional clásica de los fenómenos electroquímicos. Parámetros como la conductividad de la fase sólida y del electrolito, la difusividad de las especies dentro de los poros y la estructura interna [75], influyen en la distribución de potencial dentro del electrodo, y por lo tanto en la velocidad de reacción y en el tiempo de respuesta [76,77]. Algunas consecuencias de lo anterior son (i) las reacciones electroquímicas tienen lugar exclusivamente en las regiones en las que el electrolito ha penetrado, que pueden estar limitadas cuando se trabaja con electrolitos líquidos y sustratos hidrofóbicos, (ii) dado que las variaciones de potencial dentro del medio poroso pueden ser apreciables, el sobrepotencial al que está sometida la capa mojada no es uniforme. Si estas variaciones son importantes, el electrodeposición de la sustancia de interés podría quedar limitado a la zona mojada con un sobrepotencial suficiente (la situada más lejos del electrolito). Esto obliga a tomar en consideración la caída adicional de voltaje provocada por la naturaleza porosa del sustrato, como se da en el caso del negro de carbón utilizado en las PEMFC. Las bases del comportamiento de las reacciones electroquímicas en una fase porosa son conocidas gracias a trabajos fundamentales como los de Newman y Tobias [75]. Posteriores estudios han profundizado en el conocimiento de los fenómenos asociados a la respuesta de los medios porosos en experimentos electroquímicos, bien desde un punto de vista fundamental, como los asociados al estudio de fenómenos transitorios [76,77] bien orientados hacia aplicaciones industriales, como el electrodeposición de metales en condiciones de flujo de

electrolito atravesando el electrodo [78,79], útil en la recuperación de metales. No se ha publicado, para el conocimiento del autor, estudio alguno sobre electrodeposición a partir de electrolito líquido en contacto con una superficie de negro de carbón porosa. El grupo de Popov [49,50] ha hecho notar en sus trabajos algunas de las características de los electrodepositos obtenidos como asignables a la naturaleza porosa del sustrato, como por ejemplo una variación de la cantidad de Pt en profundidad, aunque no ha proporcionado explicación a estos resultados a la luz de la teoría de los medios porosos. En esta tesis doctoral se incorpora al análisis de los resultados experimentales la teoría básica de los medios porosos para una mejor comprensión de las condiciones experimentales idóneas para la preparación de capas catalíticas de Pt y Pt-Co mediante electrodeposición.

### 1.4.2 Electrodeposición de aleaciones de Pt

Aunque el electrodeposición de aleaciones es una técnica de amplio uso para la síntesis de aleaciones en la industria, presenta en general un comportamiento complejo, pues únicamente en un reducido número de casos es posible predecir el codeposición de dos materiales a partir de las características que presentan cada uno de ellos por separado. Pueden darse casos de depósito a potencial inferior al termodinámico del material menos noble (*underpotential deposition*), como ocurre con el codeposición de metales donde uno de ellos pertenece al grupo Fe, Co, Ni gracias a la energía libre de formación de la aleación. Este comportamiento es denominado anómalo. Otros metales como el W no se depositan como tales, sino en forma de óxido, si no es en presencia de otro ión metálico en disolución, en cuyo caso pueden hacerlo aleados [80]. Es de esperar, según lo comentado, que el codeposición de Pt-Co presente un comportamiento anómalo, lo que debe permitir que pueda existir codeposición a pesar de sus potenciales de reducción estándar muy alejados entre sí (0,77 vs. -0,28 V).

Los fundamentos termodinámicos del depósito de aleaciones son conocidos gracias a trabajos como el de Kröger [81]. El potencial al que se encuentra el sustrato es determinante para que se den las condiciones para la formación de la aleación. Estas condiciones vienen determinadas por la naturaleza de los iones disueltos (según la aportación relativa de sus coeficientes para la determinación de la corriente de intercambio), de sus actividades en las cercanías de sustrato, de la energía libre de formación de la aleación y de la lejanía relativa de los potenciales de depósito de las especies. Según sean las relaciones entre los parámetros anteriores pueden darse el amplio espectro de situaciones descrito en el párrafo anterior. Una descripción más detallada de los fundamentos termodinámicos del depósito de aleaciones y aplicada al caso en estudio en esta tesis puede encontrarse en el apartado 4.1.1. La variedad de situaciones descrita por la Termodinámica no incluye efectos como el cambio de potenciales de depósito por la presencia de especies adsorbidas en el sustrato o la formación de

complejos, efectos cinéticos (sobrepotencial), reacciones paralelas no deseadas, etc., lo que da una idea de la complejidad de lograr una descripción general del depósito de aleaciones.

Se ha ensayado como electrocatalizadores hasta la fecha una amplia variedad de aleaciones binarias y ternarias basadas en el Pt para su uso en pilas de combustible de ácido fosfórico [82, 83] y PEMFC [84,85,86,87]. En la Tabla 1.2 se muestra una lista de las principales aleaciones binarias y ternarias basadas en Pt que se han ensayado hasta la fecha [88]. Otros métodos rápidos de evaluación de la actividad electrocatalítica de aleaciones para la RRO, que no implican su ensayo en monocelda, como el desarrollado por el grupo de Bard [89] mediante el uso de un microscopio electroquímico de barrido, se han utilizado como primer elemento de decisión sobre el interés de nuevas aleaciones.

Tabla 1.2. Lista de las principales aleaciones binarias y ternarias basadas en Pt ensayadas como electrocatalizador catódico en pilas PEMFC.

Aleación Pt-M	Aleación Pt-M-N
Pt-Co/C	Pt-Ru-Al <sub>4</sub>
Pt-Cr/C	Pt-Ru-Mo/C
Pt-Ir/C	Pt-Ru-Cr/C
Pt-Fe/C	Pt-Ru-Ir/C
Pt-Mn/C	Pt-Ru-Mn/C
Pt-Mo/C	Pt-Ru-Co
Pt-Ni/C	Pt-Ru-Ni/C
Pt-Pd/C	Pt-Ru-Nb/C
Pt-Rh/C	Pt-Ru-Pd/C
Pt-Ru/C	Pt-Ru-Rh/C
Pt-V/C	Pt-Ru-W/C
	Pt-Ru-Zr/C
	Pt-Ru-(MgH <sub>2</sub> )
	Pt-Cr-Co/C
	Pt-V-Co/C

Las mejoras en la actividad catalítica de las aleaciones de Pt se ha explicado basándose en los cambios estructurales, tales como las modificaciones geométricas (menor distancia de enlace entre átomos de Pt) [90], o bien electrónicas (aumento de las vacantes de electrones en el nivel d) [87]. Sin embargo, los resultados obtenidos en dichos estudios son raramente consistentes entre sí. Como ejemplo, al investigar las propiedades catalíticas de las aleaciones Pt-Cr, Pt-V, Pt-Cr-Co y Pt-V-Co frente a Pt puro en pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), Luczak y colaboradores [91,92,93] encontraron un aumento de la actividad catalítica másica de entre 1,5 y 2,5 veces a 0,9 V, mientras que Beard y Ross [82] y Glass y colaboradores [94] no describieron ganancia alguna respecto al Pt puro para aleaciones de Pt-Co y Pt-Cr. Otros estudios llevados a cabo en PAFC han descrito aumentos en la actividad catalítica de 2 a 5 veces para las aleaciones Pt-M (M= Cr, Co, Ni) [83].

Cuando se comparan diferentes aleaciones catalíticas para PEMFC, Mukerjee y colaboradores [84,85] y Tamizhmani y colaboradores [86] encontraron mejoras en la actividad catalítica de 2 a 4 veces al ensayar las aleaciones Pt-Mn, Pt-Cr, Pt-Fe, Pt-Co y Pt-Ni o Pt-Cr-Cu frente a Pt puro. Toda y colaboradores [87] publicaron factores de mejora de hasta 10 veces para películas preparadas mediante *co-sputtering* de Pt-Ni, Pt-Co y Pt-Fe frente a películas de Pt preparadas de igual forma a temperatura ambiente. Experimentos llevados a cabo por el grupo liderado por G. Scherer en el Instituto Paul Scherrer de Suiza mostraron mejoras en la actividad catalítica para la RRO en un factor de 3 para catalizadores soportados sobre C de Pt-Co y Pt-Ni frente al catalizador de Pt soportado sobre carbón [95].

Las aleaciones de Pt-Co han demostrado, según algunos autores, además de la mejoras cinéticas para la RRO, una estabilidad aceptable [96,97]. El Co puede ser aleado con Pt mediante electrodeposición directa en medio ácido [98,99] y básico amoniacal [100,101]. Se pueden obtener disoluciones en fase sólida con distintas composiciones y estructuras según el potencial de deposición que se aplique durante el proceso [98,99].

Sin embargo, es necesario mencionar que uno de los principales problemas de estos catalizadores es su estabilidad en el medio ácido típico de una PAFC o una PEMFC. Los catalizadores formados por Pt puro presentan tendencia a la disolución y sinterización a lo largo de la vida útil de la pila de combustible. Estos efectos son más marcados en las pilas de combustible de ácido fosfórico. Recientemente, Zhang y colaboradores han mostrado cómo agregados de Au depositados sobre el Pt de un catalizador comercial Pt/C redujeron hasta niveles muy bajos la pérdida de área electroactiva a lo largo de una prueba de operación mantenida [102]. En el caso de los catalizadores basados en aleaciones de Pt, se detecta que una parte no despreciable del metal menos noble tiende a disolverse en forma de óxidos [103]. Debido a que el Pt es sólo ligeramente soluble en medio ácido, esto trae como consecuencia un enriquecimiento en Pt de la superficie del catalizador.

Es por tanto de interés el estudio de la preparación, fabricación y caracterización de electrodos catódicos que contengan aleaciones de Pt como electrocatalizador. El presente trabajo aborda el estudio de las aleaciones de Pt-Co, así como el de Pt, con el objetivo de mejorar la actividad catalítica del mismo mediante el sistema de electrodeposición como vía de síntesis y depósito.

## **1.5 Resumen de objetivos y alcance de la tesis**

En este apartado se describen los principales objetivos y alcance de la tesis doctoral a través de un esquema gráfico de los pasos seguidos en la investigación.

Esta tesis doctoral aspira a contribuir a la investigación sobre uno de los principales campos de estudio en las pilas tipo PEMFC: la reducción de la carga de metales nobles, especialmente Pt, en la composición del electrocatalizador catódico. Esta tesis estudia un método de depósito de electrocatalizador alternativo, el electrodeposición, que por sus características podría ayudar a reducir la cantidad de Pt necesaria en la capa catalítica. Una posibilidad adicional para la reducción de la carga de Pt que también se estudia en esta tesis es la posibilidad de depositar aleaciones Pt-Co, con menor cantidad de Pt y mejoras en la actividad catalítica frente al Pt según la literatura. La investigación desarrollada en esta tesis está encaminada, por tanto, a la determinación de condiciones óptimas de preparación de electrodos catódicos para pilas PEMFC con electrocatalizador de Pt y aleación Pt-Co mediante el método de electrodeposición.

Ha sido necesario un estudio previo de los aspectos básicos del electrodeposición de Pt y Pt-Co con el objeto de determinar condiciones de electrodeposición adecuadas. En esta fase se ha recurrido al uso de técnicas electroquímicas como la BECC y el ERD y no electroquímicas como microscopías electrónicas SEM y TEM, DRX o XPS para el estudio del proceso sobre sustratos más simples que el sustrato de interés final (capa difusora de gases comercial). Una vez determinada una variedad de condiciones de electrodeposición en las cuales se producen los procesos de electrodeposición buscados, se ha aplicado a la fabricación de electrodos sobre telas difusoras de gases comerciales convenientemente tratadas. Dichos electrodos se han caracterizado por diversas técnicas para determinar la estructura, morfología y composición del depósito, así como determinar las cargas de Pt y Co presentes. La determinación de las mejores condiciones de preparación se ha basado en el comportamiento de los electrodos en ensayos en monocelda frente a un electrodo comercial siguiendo un protocolo de ensayos establecido.

Un esquema gráfico del proceso anterior conforma la Figura 1.11.

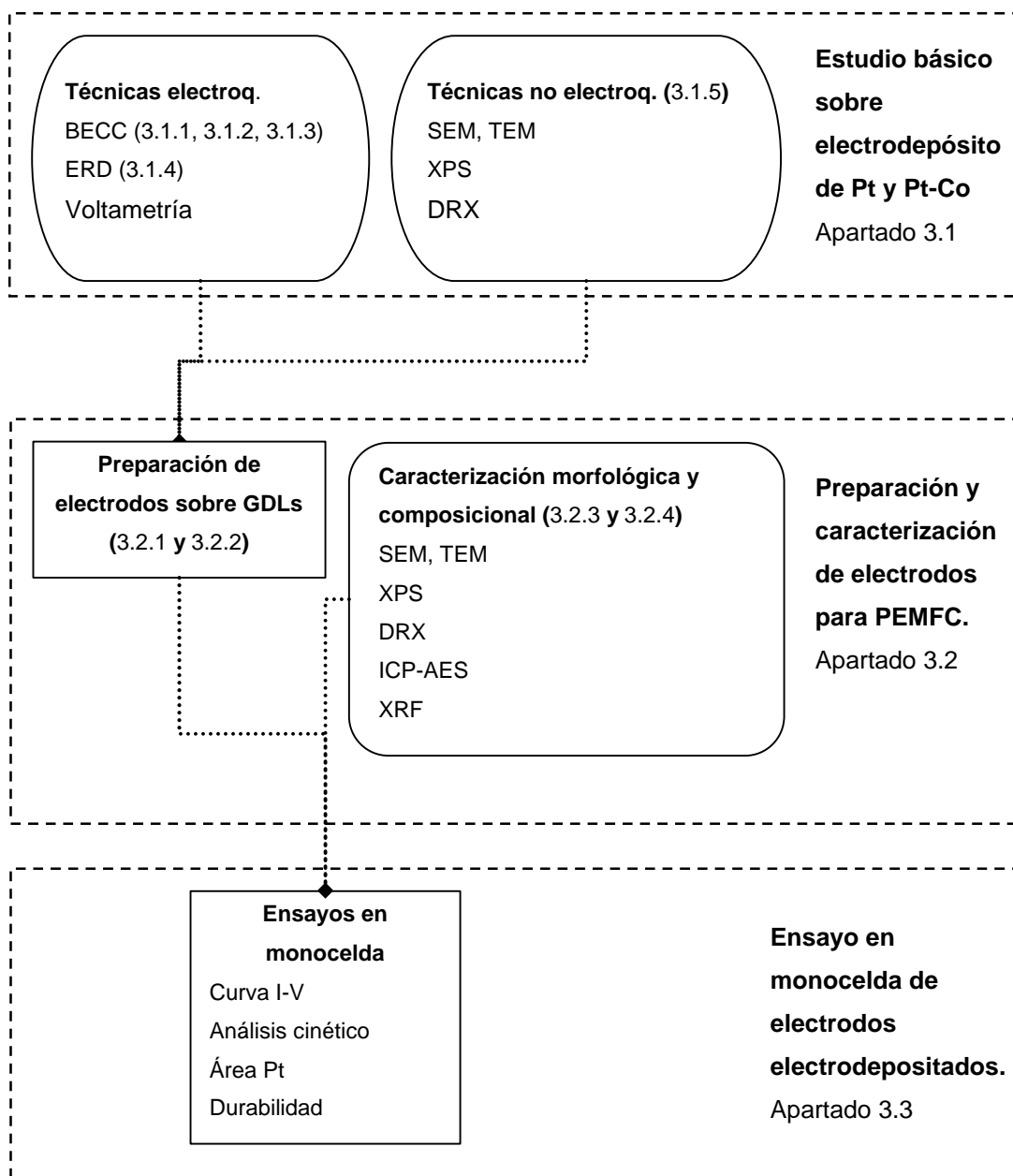


Figura 1.11. Esquema de la investigación desarrollado en esta tesis con indicación de los apartados en los que se describe cada tarea.



## Referencias bibliográficas

---

1. Página web de la Asociación Internacional del Hidrógeno. <http://www.ich2p.org/>
- 2 ERDMANN G., GRAHL. M. Competitiveness and Economic Impacts of Fuel Cell Electric Vehicles on Future German Market. Hyforum abstracts book, Munich, 11-15 septiembre, 2000.
- 3 PENTH. M., Life-Cycle assessment of Fuel Cell Stacks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 91, 2001. pp:131-133.
- 4 HÖHLEIN, B., ISENBERG, G., EDINGER, R., GRUBE, T., Well to Wheel efficiencies of different fuel choices, Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol 4, Wiley, Chichester, Reino Unido, 2003, pp:245-254.
- 5 SHUKLA, A.K., KUMAR, T.P., Pillars of modern Electrochemistry, *Interface*. Publicado por The Electrochemical Society. Vol 17, Nº 3. Fall 2008.
- 6 GROVE, W.R., On a New Voltaic Combination. *Philosophical. Magazine*, 3. 127, 1839.
- 7 Ver página web del proyecto nacional para el desarrollo de las tecnologías del hidrógeno <http://www.jhfc.jp>
- 8 CARRETTE, L. FRIEDRICH K. A., STIMMING. U., Fuel Cells. Fundamentals and Applications. *FUEL CELLS*, 1, Nº1, 2001.
9. CABRERA J.A. Y AZKARATE. G. Hidrógeno y Pilas de Combustible. Estudio de Prospectiva, Fundación OPTI, 2006.
- 10 MEYERS, J.P., Getting back into Gear: Fuel Cell Development after the Hype, *Interface*, publicado por la Electrochemical Society, Vol 17, Nº 4, Invierno 2008.
- 11 KOCHA S.S., Principles of MEA Preparation, en: Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol 3, Wiley, Chichester Reino Unido, 2003, pp: 538-560.
- 12 MASTEN, D.A. BOSCO, A.D. System design for vehicle applications: GM/Opel, en: Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol 4, Wiley, Chichester, Reino Unido, 2003, p.714-740.
- 13 RODRIGUES, A. FRONK, M. MCCORMICK, B. Driving Towards a Successful Future, en: Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol 4, Wiley, Chichester, Reino Unido, 2003, p.1172-1183.
- 14 JAFFRAY, C. HARDS, G.A. Precious metal Supply Requirements, Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol 3, Wiley, Chichester, Reino Unido, 2003, p.509-529
- 15 YI, J.S PUHALSKI, J. KING, C. Actas de la 202ª Reunión de la Sociedad Electroquímica, Vol MA 2002-2, Resumen Nº 812, The Electrochemical Society, Salt Lake City, UT, 2002.
- 16 GASTEIGER, H.A. PAMNELS, J.E. YAN S.G., Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading, *Journal of Power Sources*, Vol 127, 1-2, 2004, pp: 162-171
- 17 MARKOVIC, N.M. The Hydrogen Electrode Reaction and the Electrooxidation of CO and H<sub>2</sub>/CO Mixtures on Well-Characterized Pt and Pt-Bimetallic Surfaces, en Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol 2, Wiley, Chichester, Reino Unido, 2003, pp: 368-390.
- 18 GASTEIGER, H.A. GU, W. MAKHARIA, R. MATHIAS, M.F. SOMPALLI, B. *Beginning-of-Life MEA Performance*, Efficiency Loss Contributions, en Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol 3, Wiley, Chichester, Reino Unido, 2003, pp: 593-611.
- 19 PAULUS, U.A., WOKAUN, A., SCHERER, G.C., SCHMIDT, T.J., STAMENKOVIC, V. , MARKOVIC, N.M., ROSS, P.N., Oxygen reduction on high surface area Pt-based alloy catalysts in

comparison to well defined smooth bulk alloy electrodes, *Electrochimica. Acta* ,47, 2002, pp: 3787-2798.

20 GASTEIGER, H.A., SCHMIDT, T.J., Rotating Thin-Film Method for Supported Catalysts, en: Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol 2, Wiley, Chichester, Reino Unido, 2003, p.316-330.

21 THOMPSETT, D., Pt Alloys as Oxygen Reduction Catalysts, en Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol 3, Wiley, Chichester, Reino Unido, 2003, pp: 467-480.

22 MUKERJEE, S. SRNIVASAN S., O<sub>2</sub> Reduction Estructure-Related Parameters for Supported Catalysts, en: Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol 3, Wiley, Chichester, Reino Unido, 2003, pp: 593-612.

23 BENITEZ, R., SOLER, J., DAZA, L., Novel method for preparation of PEMFC electrodesby the electrospray technique, *Journal of Power Sources*, 151 ,2005,pp: 108–113

24 CHAPARRO, A.M., BENITEZ, R., GUBLER, L., SCHERER, G.G., DAZA, L., Study of membrane electrode assemblies for PEMFC, with cathodes prepared by the electrospray method, *Journal of Power Sources*, 169, 2007, pp: 77-84.

25 CHAPARRO A.M., GALLARDO B., FOLGADO M.A., MARTIN A.J., DAZA L., PEMFC electrode preparation by electrospray: Optimization of catalyst load and ionomer content, *Catalysis Today* 143,2009, pp: 237–241

26 CHENG, X., SHI, Z. GLASS, N. ZHANG, L. ZHANG, J. SONG, D., LIU, Z.-S WANG H., SHEN J., A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation, *Journal of Power Sources*, 165, 2, 2007, pp:739-756

27 BRON, M. RADNIK, J. FIEBER-ERDMAN, M. BOGDANOF, P. FIETCHE, S., EXAFS, XPS and electrochemical studies on oxygen reduction catalysts obtained by heat treatment of iron phenanthroline complexes supported on high surface area carbon black, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 535, 2002, pp: 113-119.

28 WILKINSON, D.P., ST-PIERRE, J., Durability, en Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol 3, Wiley, Chichester, Reino Unido, 2003, pp: 611-624.

29 Mathias, M.F., Makharia, R., Gasteiger, H.A., Conley, J.J., Fuller, T. j., Gittleman, C.J., Kocha, S.S., Miller, D.P., Mittelsteadt, C.K., Xie, T., Yan, S.G., Yu, P.T., Two Fuel Cell Cars In Every Garage? *Interface* • Fall 2005, pp:24-35.

30 HAMNETT, A., Fuel Cells and Their Development, Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, 354, 1996, pp:1653-1666.

31 ZAWODZINSKI JR., T.A., SPRINGER, T.E., DAVEY, J., JESTEL, R., LOPEZ, C., VALERIO, J. AND GOTTESFELD, S., A comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, 140, 1993, pp:1981-1997.

32 HAILE S. M., Fuel cell materials and components, *Acta Materials*, 51, 2003, pp:5981-6000

33 BENITEZ, R., Desarrollo de electrodos basados en platino con alta actividad electroquímica para pilas de combustible poliméricas, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2006.

34 COSTAMAGNA, P., SRINIVASAN, S.J., Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part II. Engineering, technology development and application aspects, *Journal of Power Sources*, 102, 2001, pp: 253-269.

35 APPLEBY A.J., GAMBURZEV, S., US Patent 6,828,054 (2004).

- 
- 36 WANG, H., TURNER, J.A., SnO<sub>2</sub>:F Coated ferritic stainless steels for PEM fuel cell bipolar plates, *Journal of Power Sources* A. 170, 2007, pp: 387–394
- 37 GASTEIGER, H. A., KOCHA, S.S., SOMPALLI, B., WAGNER F.T. Activity Benchmarks and Requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt Oxygen Reduction Catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental* 56, 2005, pp: 9–35
- 38 WILSON, M.S., VALERIO, J.A., GOTTESFELD, S., Low Platinum Loading Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells Fabricated Using Thermoplastic Ionomers. *Electrochimica Acta*, 40 (1995) pp: 355-363.
- 39 WILSON, M.S., GOTTESFELD, S., Thin-Film Catalyst Layers for Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, 1992.
- 40 LEE, S.J., MUKERJEE, S., MCBREEN, J., RHO, Y.W., KHO, Y.T., LEE, T.H. Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes, *Electrochimica Acta*, 43, 1998, pp: 3693-3701
- 41 PASSALACQUA, E., LUFRANO, F., SQUADRITO, G., PATTIA, U., GIORGI, L., Influence of the Structure in Low-Pt Loading Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, 43, 1998, pp: 3665-3673.
- 42 GAMBURZEV, S., APPLEBY, A.J., Recent progress in performance improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), *Journal of Power Sources* 107, 2002, pp: 5-12
- 43 BREITER, M. W., Reaction Mechanisms of the H<sub>2</sub> Oxidation/Evolution Reaction., en Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol 2, Wiley, Chichester, Reino Unido, 2003, pp.361-385.
- 44 WEE, J.H., LEE, K.-Y, H.KIM, S., Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems. *Journal of Power Sources* 165, 2007, pp: 667–677
- 45 GÜLZOW, E., KAZ, T. New results of PEFC electrodes produced by the DLR dry preparation technique, *Journal of Power Sources*, 106, 2002, pp: 122-125
- 46 O'HAYRE, R., LEE S-J, CHA, S-W., PRINZ, F.B., A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading, *Journal of Power Sources*, 109, 2002, pp: 483-493.
- 47 SAHA, M.S., GULL' A A.F, ALLEN, R.J., MUKERJEE, S. High performance polymer electrolyte fuel cells with ultra-low Pt loading electrodes prepared by dual ion-beam assisted deposition, *Electrochimica Acta* 51, 2006, pp: 4680–4692.
- 48 BRANKOVIC, S.R., MCBREEN, J., ADZIC, R.R. Spontaneous deposition of Pt on the Ru(0001) surface, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 503, 2001, pp: 99–104.
- 49 KIM, H., POPOV, B.N Development of Novel Method for Preparation of PEMFC Electrodes, *Electrochemical and Solid State Letters*, 4, 2004, pp: A71-A74
- 50 AYYADURAI, S.M., CHOI, Y.-S., GANESAN, P., KUMARAGURU, S.P., POPOV, B.N., Novel PEM Fuel Cell Cathodes Prepared by Pulse Deposition, *Journal of the Electrochemical Society*, 157, 2007, pp: B1063-B1072
- 51 CHA, S.Y., LEE, W.M., Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Electrodes Prepared by Direct Deposition of Ultrathin Platinum on the Membrane Surface *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (11), 1999, pp: 4055-4060
- 52 Fundamentals of Electrochemical Deposition, PAUNOVIC M, SCHLESINGER M., (Editores), Wiley, Nueva York, 1998.
- 53 KINOSHITA, K., Electrochemical Oxygen Technology; John Wiley & Sons: Nueva York, 1992.
- 54 Edición electrónica de IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2ª Edición, 1997, <http://www.iupac.org/goldbook/E01955.pdf>

55 Modern Electroplating, SCHLESINGER M., PAUNOVIC M. (Editores), Wiley, Nueva York, 4ª edición, 2000.

56 Ver página web de la enciclopedia electroquímica: <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/>

57 United States Patent 2085750

58 Ejemplo de catálogo electrónico de empresas que ofrecen recubrimientos de cinc: [http://www.business.com/directory/industrial\\_goods\\_and\\_services/manufacturing\\_and\\_process\\_technologies/coating\\_and\\_finishing/plating/electroless\\_nickel\\_plating/](http://www.business.com/directory/industrial_goods_and_services/manufacturing_and_process_technologies/coating_and_finishing/plating/electroless_nickel_plating/)

59 ZOVAL, J. V. LEE, J. GORER, S., PENNER, R. M. Electrochemical preparation on platinum nanocrystallites with size selectivity on basal plane oriented graphite surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 1998, pp: 1166-1175

60 BOUZEK, K. MANGOLD, K.-M. JÜTTNER, K., Platinum distribution and electrocatalytic properties of modified polypyrrole films. *Electrochimica Acta* 46, 2000, pp: 661-670.

61 RODRÍGUEZ –NIETO, F. J. MORANTE-CATACORA, T.Y. CABRERA. C. R. Sequential and simultaneous electrodeposition of Pt–Ru electrocatalysts on a HOPG substrate and the electro-oxidation of methanol in aqueous sulfuric acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 571, 2004, pp: 15-26.

62 WANG, B., Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction, *Journal of Power Sources* 152, 2005, pp: 1-15.

63 BURRIEL, F., LUCENA, F., ARRIBAS, S., HERNÁNDEZ, J., Química analítica cuantitativa, Paraninfo, 11ª edición, Madrid 1983., pp: 562-566.

64 HUBBARD, A.T., ANSON, F.C., Study of electrochemistry of chloride and bromide complexes of platinum (II) and -(IV) by thin-layer electrochemistry, *Analytical Chemistry*, 38, 1966, pp: 1887-1893.

65 ZUBIMENDI, J. L., VAZQUEZ, L., OCON, P., VARA, J. M., TRIACA, W. E., SALVAREZZA, R. C., ARVIA A. J., Early Stages of Platinum Electrodeposition on Highly Oriented Pyrolytic Graphite: Scanning Tunneling Microscopy Imaging and Reaction Pathway, *Journal of Physical Chemistry*, 97, 1993, pp:5095-5102.

66 FELTHAM, A.M. SPIRO, M., Platinized Platinum Electrodes, *Chemical Reviews*, 1971, pp: 177-193.

67 TAKASU, Y., OHASHI N., ZHANG, X. G., MURAKAMI, Y., MINAGAWA, H., SATO S., YAHIKOZAWA, K., Size effects of platinum particles on the electroreduction of oxygen, *Electrochimica Acta* 41, 1996, pp: 2595-2600.

68 FLEISHMANN M., en *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. 3, DELAHAY, P. (Editor), Interscience Publishers, Nueva York, 1963, pp: 123.

69 HYDE, M. COMPTON, R., A review of the analysis of multiple nucleation with diffusion controlled growth, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 549, 2003, pp: 1-12.

70 ANTOINE, O., DURAND, R., In Situ Electrochemical Deposition of Pt Nanoparticles on Carbon and Inside Nafion *Electrochemical and Solid State Letters*, 4, 2001 pp: A55-A63.

71 United States Patent 6277261 B1, 2002.

72 VERBRUGGE, M.W., Selective Electrodeposition of Catalyst within Membrane-Electrode Structures, *Journal of the Electrochemical Society*, 141, 1994, pp: 46-53.

73 THOMPSON, S.D., JORDAN, L.R., FORSYTH, M., Platinum electrodeposition for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Electrochimica. Acta*, 46, 2000, pp:1657-1673

- 
- 74 KIM, H., SUBRAMANIAN, N.P., POPOV, B.N., Preparation of PEM Fuel Cell Electrodes Using Pulse Electrodeposition, *Journal of Power Sources*, 138, 2004, pp: 14-.
- 75 NEWMAN, J.S., TOBIAS, C.W., Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 109, N° 12, 1962, pp:1183-1191
- 76 POSEY, F. A., MOROZUMI, T. Theory of Potentiostatic and Galvanostatic Charging of the Double Layer in Porous Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 113 ,1966, pp:176-184
- 77 REDDY, R. REDDY, R.G. Analytical solution for the voltage distribution in one-dimensional porous electrode subjected to cyclic voltammetric (CV) conditions, *Electrochimica. Acta* 53 ,2007, pp: 575-583.
- 78 PILONE, D., KELSALL, G. H., Model of Multiple Metal Electrodeposition in Porous Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*. 153 ,2006, pp: D85-D90.
- 79 MASLIY, A.I., PODDUBNY, N.P., MEDVEDEV, A.ZH., ZHEREBILOV, A.F., Modeling of the dynamics of metal deposition inside a flow-through porous electrode with low initial conductivity, *Journal of Electroanalytical. Chemistry*, 600, 2007, pp: 180-190.
- 80 VAGRAMYAN. A.T., Mechanism of Simultaneous Reduction of Metal Ions, en *Electrodeposition of Alloys*. AVERKIN V.A. (editor). Israel program for scientific translations. Jerusalem, 1964, cap. 1.
- 81 KRÖGER, F.A. Cathodic Deposition and Characterization of Metallic or Semiconducting Binary Alloys of Compounds. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 125, n° 12 1979; pp 2028-2034
- 82 BEARD, B.C. ROSS, P.N., The Structure and Activity of Pt-Co Alloys as Oxygen Reduction Electrocatalysts *Journal of the Electrochemical Society* 137, 1990, pp: 3368-3374.
- 83 MIN, M. CHO, J., CHO, K., KIM, H., Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications, *Electrochimica Acta* 45, 2000, pp: 4211-4217
- 84 MUKERJEE, S. SRINIVASAN, S., Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 357, 1993, pp: 201-224.
- 85 MUKERJEE, S., SRINIVASAN, S., SORIAGA, P., MC BREEN, J., Effect of Preparation Conditions of Pt Alloys on Their Electronic, Structural, and Electrocatalytic Activities for Oxygen Reduction - XRD, XAS, and Electrochemical Studies. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 1995, pp: 4577-4589.
- 86 TAMIZHMANI, G., CAPUANO, G.A., Improved Electrocatalytic Oxygen Reduction Performance of Platinum Ternary Alloy-Oxide in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells *Journal of the Electrochemical Society*, 141, 1994, pp: 968-975.
- 87 TODA T., IGARASHI, H., UCHIDA, H., WATANABE, M. Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co, *Journal of the Electrochemical Society* 146, 1999, pp: 3750-3760.
- 88 MEHTA V., COOPER J. S., Review and Analysis of PEM Fuel Cell Design and Manufacturing, *Journal of Power Sources*, 114, (1), 2003, pp: 32-53.
- 89 WALSH, d., FERNANDEZ, J.L., BARD, A.J., Rapid screening of bimetallic electrocatalysts for oxygen reduction in acidic media by scanning electrochemical microscopy, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (6), 2006, pp: E99-E103.
- 90 JALAN, V., TAYLOR, E.J., Importance of Interatomic Spacing in Catalytic Reduction of Oxygen in Phosphoric Acid, *Journal of the Electrochemical Society*, 130, 1983, pp: 2299-2310.
- 91 LUCZAK, F.J., LANDSMAN, D.A., Ordered Ternary Fuel Cell Catalysts Containing Platinum and Cobalt, Us-Patent N° 4711 829, 1987.

- 
- 92 LUCZAK, F.J., LANDSMAN, D.A., Ternary Fuel Cell Catalysts Containing Platinum, Cobalt and Chromium, Us-Patent N° 447 506, 1984.
- 93 LUCZAK, F.J., LANDSMAN, D.A., Ordered Ternary Fuel Cell Catalysts Containing Platinum and Cobalt and Method for Making the Catalysts, Us-Patent N° 4677 092, 1987.
- 94 GLASS, J.T., CAHEN, G.L., STONER, G.E., TAYLOR, E.J., The Effect of Metallurgical Variables on the Electrocatalytic Properties of PtCr Alloys, *Journal of the Electrochemical Society*, 134, 1987, pp:58-66.
- 95 PAULUS, U.A., WOKAUN, A., SCHERER, G.C. SCHMIDT, T.J., BEHM, R.J., V. STAMENKOVIC, RADMILOVIC, V., MARKOVIC, N.M., ROSS, P.N. Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt- Ni and Pt- Co Alloy Catalysts, *Journal of Physical. Chemistry B*, 106, 2002, pp:4181-4193
- 96 YU, P., PEMBERTON, M., PLASSE, P., PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs, *Journal of Power Sources* 144, 2005, pp: 11-20.
- 97 COLÓN-MERCADO, H.R., POPOV, B.N., Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells *Journal of Power Sources* 155, 2006, pp: 253–263.
- 98 MALLET, J.J., SVEDBERG, E.B., SAYAN, S., SHAPIRO, A.J., WILUNSKI, L., MADEY, T.E., CHEN, P.J., EGELHOFF, W.F., MOFFAT, T.P., Compositional control in electrodeposited  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  films, *Electrochemical and Solid State Letters*, 8, (1), 2005, pp: C15-C18
- 99 EAGLETON, T.S., MALLET, J., CHENG, X., WANG, J., CHIEN, C., SEARSON, P.C. Electrodeposition of  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  thin films. *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (1), 2005, pp: C27-C31.
- 100 PATTANAIK, G. ZANGARI, G., Morphology and Magnetic Properties of Co-rich Co-Pt Thin Films Electrodeposited on Cr Seed Layers. *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (1), 2006, pp:C6-C10..
- 102 ZHANG, J., K. SASAKI, K., SUTTER, E., ADZIC., R.R., Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters, *Science*. 315, 2007, pp: 220-222.
- 103 ANTOLINI, E., Formation of carbon-supported Pt-M alloys for low temperature fuel cells: a review, *Materials Chemistry and Physics*, 78, 2003, pp: 563-573.

## 2 Experimental

En el presente capítulo se ofrece una descripción de los materiales, técnicas y montajes utilizados para la realización de la fase de trabajo experimental de la tesis. En la primera parte del mismo se describen las técnicas electroquímicas utilizadas, que incluyen la principal técnica utilizada para la síntesis de los electrocatalizadores y preparación de electrodos, el electrodeposición. Han sido de especial utilidad los montajes de electrodo rotatorio de disco (ERD) y la balanza electroquímica de cristal de cuarzo (BECC). A continuación se describe el montaje experimental necesario para la prueba en monocelda PEMFC de los electrodos preparados en las condiciones de operación reales junto con componentes comerciales. Por último, se describen otras técnicas utilizadas de uso general en la investigación de materiales, como la difracción de rayos X (DRX), microscopías electrónicas de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) o la espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).

### 2.1 Técnicas electroquímicas

Para la síntesis de electrocatalizadores se ha utilizado el electrodeposición en dos variantes, depósito potenciodinámico, es decir bajo aplicación de un barrido de potencial, que se será denominado electrodeposición por voltametría cíclica en lo sucesivo, y un depósito potencioestático mediante aplicación de pulsos de potencial constante. Se han utilizado diversas técnicas electroquímicas para la caracterización de los electrocatalizadores sobre los electrodos. La técnica de barrido de potencial denominada voltametría cíclica también se ha utilizado para determinar el área de Pt o de negro de carbón electroquímicamente activa. La técnica de balanza electroquímica de cristal de cuarzo proporcionó información sobre los procesos electroquímicos que ocurren en la superficie del electrodo durante el electrodeposición. La técnica de electrodo rotatorio resultó de utilidad para la caracterización cinética de los electrocatalizadores preparados. La espectrometría de masas en medio líquido acoplada a los experimentos electroquímicos permitió analizar los gases desprendidos durante los mismos, aportando información relevante sobre la corrosión de los electrodos o el comienzo de la evolución de hidrógeno.

#### 2.1.1 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica consiste registrar la señal de intensidad resultante durante la imposición de una señal triangular de potencial durante uno o más ciclos al electrodo de trabajo. La señal varía entre el potencial menor,  $V_{cat}$  y el mayor,  $V_{an}$ , a una velocidad de barrido fija  $v$ , como se muestra en la Figura 2.1. Esta técnica se utilizó para determinar el área de Pt expuesta por un

electrodo, tanto funcionando en celda electroquímica (contacto líquido) como en un ensamblaje membrana-electrodo (MEA) durante ensayos en monocelda (contacto sólido), así como para la detección de contaminantes en las disoluciones y para determinar el área de negro de carbón en contacto con el electrolito. Es además una de las técnicas utilizadas, junto con los pulsos de potencial, para llevar a cabo el electrodeposición de los electrocatalizadores. Los electrodos de referencia utilizados fueron Ag/AgCl (0,20 V vs. NHE) y Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,685 V vs. NHE), fabricados en el laboratorio, aunque los valores de potencial se darán referidos al electrodo reversible de hidrógeno (RHE). En los casos en los que fue necesario trabajar en condiciones anóxicas, se llevó a cabo la eliminación del oxígeno disuelto mediante borboteo de N<sub>2</sub>. Para el control del potencial se utilizó un potenciostato Autolab (*Eco Chemie*) para todos los ensayos salvo para los realizados en monocelda, donde se utilizó un *Princeton Applied Research* 211–C.

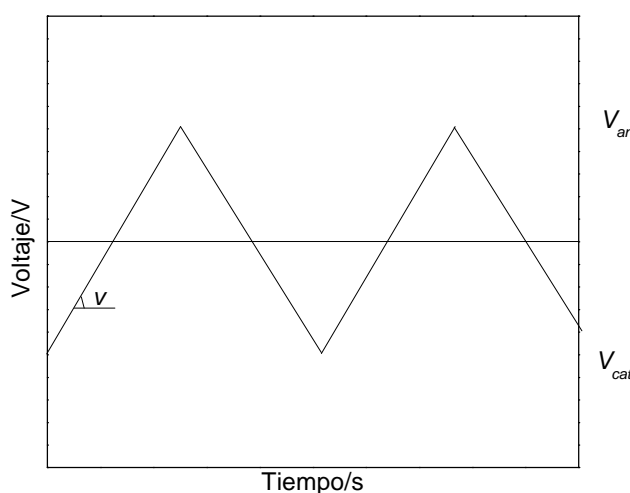


Figura 2.1. Evolución típica del voltaje aplicado a un electrodo en un experimento de voltametría cíclica.

### 2.1.1.1 Determinación del área electroactiva de platino

La voltametría cíclica se ha utilizado para determinar el área electroactiva de Pt en los electrodos de Pt y Pt-Co. Se denomina *área electroactiva* al área de Pt que está expuesta al electrolito y en disposición de catalizar las reacciones electroquímicas. La determinación del área electroactiva de los electrodos, a partir de la carga de adsorción-desorción de hidrógeno (protones) medida mediante una voltametría cíclica en disolución acuosa, es un procedimiento ampliamente aceptado [1,2]. La forma típica del voltamograma se muestra en la Figura 2.2, para un electrodo de Pt en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M.

Se pueden distinguir varias regiones en el voltamograma. Durante el barrido anódico, entre 0,35 y 0,8 V, y durante el barrido catódico entre 0,65 y 0,35 V se observa únicamente la corriente necesaria para cargar la doble capa electroquímica (corriente de doble capa). Por



encima de 0,8 V, esta región es seguida por la formación de óxidos e hidróxidos superficiales, que proceden según las siguientes reacciones [3]



Para potenciales más elevados se ha detectado la formación de  $Pt(OH)_2$  y  $Pt(OH)_4$ . Si se aumenta el potencial hasta los 1,4 V aproximadamente, se aprecia la evolución de oxígeno, no mostrado en la figura.

Al cambiar la dirección de barrido, se aprecia la reducción de la capa de óxido formado. El pico de reducción se encuentra sensiblemente desplazado hacia potenciales menores respecto de los catódicos, lo que refleja la irreversibilidad de los procesos. Siguiendo a la zona de carga de doble capa, se produce la adsorción electroquímica de hidrógeno atómico (*underpotential deposition*,  $H_{upd}$ ), de acuerdo a la reacción



A potenciales cercanos a 0 V, se produce la reducción del hidrógeno atómico adsorbido. La región de potenciales donde ocurre la  $H_{upd}$  puede presentar dos o tres picos bien resueltos [4]. El primero (de menor a mayor potencial), situado alrededor de los 120 mV, está relacionado con la adsorción de hidrógeno sobre átomos de Pt con bajo número de coordinación, asignable a planos (110) de los cristales de Pt. El segundo pico está localizado alrededor de los 240 mV, asignable a planos (100) en la superficie del Pt. Al potencial más positivo se aprecia la adsorción/desorción sobre superficie (111) [5,6].

Si se realiza la integración de la corriente de adsorción-desorción de hidrógeno en la región de potencial comprendida entre 0,05 y 0,4V puede obtenerse el número de átomos de platino superficiales. Para ello se considera que se deposita una monocapa de hidrógeno [7] por adsorción de un átomo de hidrógeno sobre cada átomo superficial de platino según la reacción (2.3). La carga asociada  $Q_H$  se obtiene mediante la integración:

$$Q_H = \int_{0,05}^{0,4} \left( (i - i_{dc}) \cdot \frac{1}{v} \right) dV \quad (2.4)$$

Donde  $v$  es la velocidad de barrido y es constante en una voltametría cíclica, por lo que puede extraerse de la integral,  $i$  es la corriente eléctrica,  $i_{dc}$  es la corriente debida a la carga de la doble capa (considerada constante) y  $dV$  es la variación del potencial. La carga eléctrica de adsorción/desorción de hidrógeno para 1 cm<sup>2</sup> de Pt policristalino es de 210  $\mu C$  [1,8] como media aceptada de los distintos planos que componen la superficie.

Los valores de área de Pt obtenidos a partir de la integración de las corrientes de desorción de hidrógeno se atribuyen al área de Pt en contacto con el electrolito, por tanto, al área efectiva en condiciones de catalizar la reacción electroquímica. Sin embargo, se ha publicado [9] que este método también puede medir la superficie de Pt que no está en contacto con el electrolito, si éste también puede ser accesible a los  $H^+$  de la disolución.

La técnica de voltametría cíclica se ha utilizado para estimar el área electroquímicamente activa de los electrodos de Pt electrodepositado sobre carbono vítreo y negro de carbón. En la Figura 2.2 puede verse una típica voltametría cíclica sobre una capa difusora de gases comercial recubierta de negro de carbono. Seleccionando un rango de potenciales adecuados, en los que no se detectan reacciones faradaicas, y por lo tanto, la corriente es asignable a la carga de doble capa, puede afirmarse que el área es proporcional a la carga registrada [7] de acuerdo a la ecuación ( 2.4).

A partir de los datos del negro de carbón de su superficie específica ( $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), su densidad ( $0,264 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) y capacidad diferencial ( $8 \text{ } \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$  [10]) puede estimarse el área de negro de carbón expuesta basada en la intensidad de doble capa registrada. Este cálculo se ha llevado a cabo para comprender la influencia de los procesos de activación aplicados a los sustratos sobre los que se prepararon los electrodos, apartado 3.3.3.2.

Debido a la naturaleza del proceso de electrodeposición, la sustracción de la corriente de doble capa previa a la integración de la señal de intensidad puede no ser tan evidente como en el caso de un electrodo de Pt policristalino, especialmente si el Pt no recubre completamente el sustrato. Como se aprecia en la Figura 2.2, un electrodo de Pt policristalino presenta una línea base claramente definida (señal Pt). Si el sustrato sobre el que se deposita es similar y presenta una buena cobertura (Pt electrodepositado sobre Au), la determinación aún es clara, mientras que para sustratos como el negro de carbón (Pt electrodepositado sobre NdC) un depósito parcial de la superficie presenta características conjuntas de Pt y C, lo que dificulta en gran medida una estimación ajustada del área del Pt depositado mediante este método.

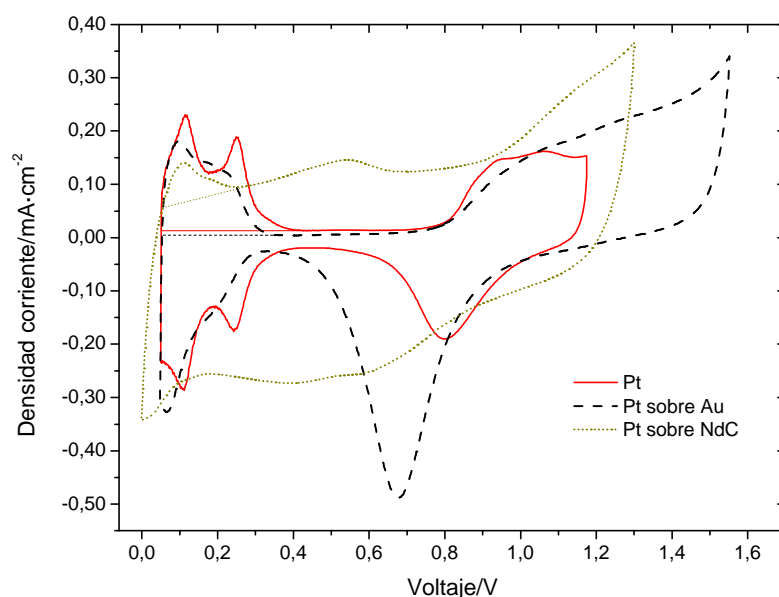


Figura 2.2. Voltametrías cíclicas en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M y líneas base para la determinación del área de Pt en la zona de desorción de hidrógeno de un electrodo de Pt policristalino (Pt), de electrodeposición de Pt sobre Au (Pt sobre Au) y de Pt sobre negro de carbón (Pt sobre NdC)

### 2.1.2 Montaje de electrodo rotatorio de disco (ERD)

El montaje de electrodo rotatorio ha sido utilizado para determinar características cinéticas de los electrocatalizadores preparados. Se ha medido la corriente límite de difusión, así como calculado la pendiente de Tafel con partículas de electrocatalizador directamente electrodepositados sobre su superficie. En la discusión de resultados se propone una modificación de las ecuaciones de la corriente límite de difusión en el caso de electrodos particulados con baja densidad de partículas superficial, apartado 4.2.2.

La técnica de electrodo rotatorio pertenece a los métodos hidrodinámicos [7]. La principal ventaja de estos métodos es que el estado estacionario de trabajo se alcanza con rapidez. El transporte de masa hacia la superficie del electrodo es más rápido que en el caso de electrodos estacionarios, donde el aporte de materia está determinado únicamente por difusión. El montaje de electrodo rotatorio de disco (ERD) es un sistema convectivo para el cual las ecuaciones hidrodinámicas (*T. von Kármán*, 1921) y las de convección-difusión (*V.G. Levich*, 1942) han sido resueltas para condiciones estacionarias [11]. La Figura 2.3 proporciona una representación esquemática de un electrodo de disco de ERD.

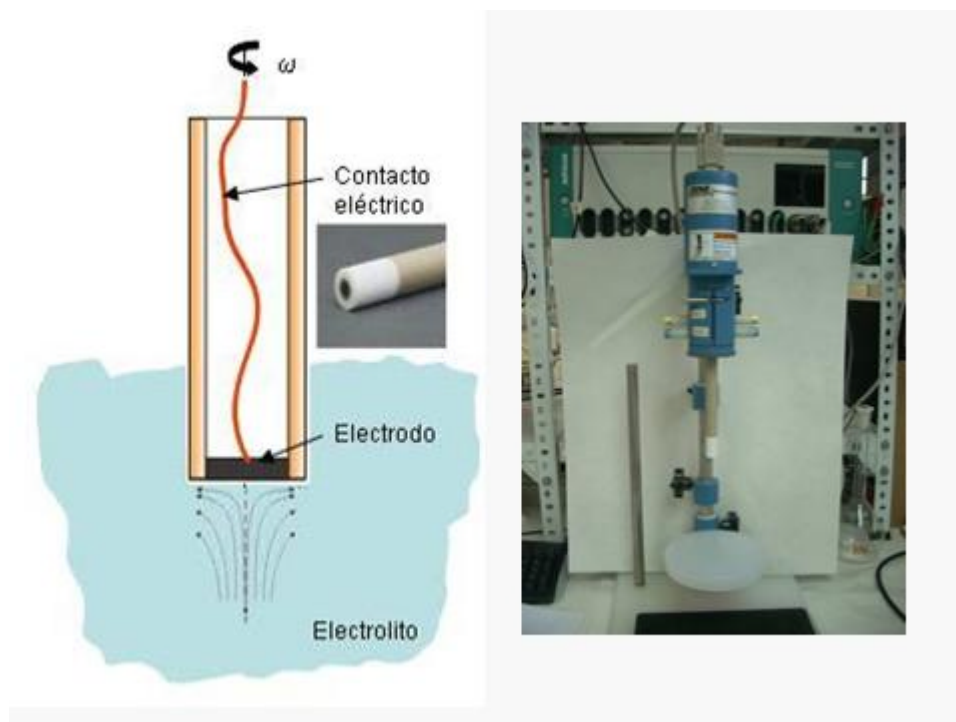


Figura 2.3. Izquierda: Esquema de un electrodo rotatorio de disco con indicación de las líneas de flujo del electrolito sobre su superficie. Derecha: equipo comercial *PINE* utilizado en los ensayos de esta tesis.

El espesor de la capa de difusión formada sobre la superficie del electrodo depende de la velocidad de rotación y del gas disuelto, entre otros parámetros. En el caso del oxígeno disuelto en agua, a 1600 rpm el espesor de dicha capa es de aproximadamente  $15\ \mu\text{m}$  [7]. Una vez que las condiciones de sobrepotencial permiten que la densidad de corriente esté determinada únicamente por la difusión de la especie disuelta, puede ser calculada a partir de las ecuaciones ya mencionadas, resultando una expresión de acuerdo a la corriente límite resultante de la ley de Fick de la difusión. Es la conocida como ecuación de *Levich*:

$$i_l = 0.620nFAD_0^{1/2}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0^* \quad (2.5)$$

Donde  $i_l$  es la corriente límite por difusión,  $n$  es el número de electrones involucrados en la reacción,  $D_0$  es el coeficiente de difusión,  $\nu$  es la viscosidad cinemática,  $C_0^*$  es la concentración de la especie reaccionante en el seno de la disolución y  $\omega$  es la velocidad angular de giro. Es importante remarcar el hecho de que dicha ecuación tiene entre sus varias hipótesis de partida la presencia de una superficie totalmente plana y reactiva ante la especie reactante. Las condiciones experimentales en nuestro caso están lejos de coincidir con ella, pues las partículas de catalizador tienen volumen y ocupan una parte minoritaria de la superficie del electrodo. En el capítulo 4.2.2 se propone una corrección de la ecuación descrita para el caso de interés en este trabajo.

Es posible separar la contribución de la resistencia debida a la difusión y a los procesos cinéticos mediante la ecuación conocida como de *Koutecky-Levich*, ecuación ( 2.6) [7], donde  $i_k$  es la densidad de corriente cinética. La representación de  $i_k$  frente al potencial de barrido permite el cálculo de parámetros cinéticos de interés, como la pendiente de Tafel o la corriente de intercambio:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} \quad (2.6)$$

El montaje de electrodo rotatorio utilizado ha sido un *PINE Instruments*, con electrodos de carbono vítreo (descritos en 2.2.3). La celda utilizada ha sido una celda de vidrio con montaje convencional de 3 electrodos, con borboteo de oxígeno durante 20 minutos previo al comienzo de los experimentos. El electrolito utilizado fue  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M a temperatura ambiente. Se utilizó un hilo de Pt arrollado como contraelectrodo y un electrodo de referencia de  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$  (0,685 V vs NHE) de fabricación propia. Este mismo montaje se utilizó para la síntesis directa por electrodeposición sobre los electrodos de carbono vítreo de los electrocatalizadores aunque con las disoluciones de composición descritas en el capítulo 2.2.1.

### 2.1.3 Microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (BECC)

La BECC se utilizó para determinar con mayor precisión los fenómenos químicos y/o electroquímicos que tienen lugar en la superficie de un electrodo y que dan lugar a un cambio de su masa (electrodeposición, *electroless*, depósito químico), según se varía el potencial del electrodo de trabajo. Fue de gran utilidad para determinar los potenciales adecuados de depósito para la síntesis de electrocatalizadores.

Según la clasificación de la IUPAC para sensores piezoeléctricos químicos [12], la BECC pertenece al grupo de los sensores de vibración transversal acústica. Son sensores de un único puerto que se denominan microbalanzas de cristal de cuarzo si el electrodo resonante está compuesto de cuarzo. Los cristales operan a frecuencias relativamente bajas, típicamente entre 3 y 15 MHz.

La Figura 2.4 muestra el esquema de montaje simplificado de la BECC, con las conexiones al potenciostato típicas de una celda electroquímica de 3 electrodos, salvo por el hecho de que el electrodo de trabajo está conectado al controlador de frecuencia, y una imagen de la celda real con el soporte de Teflón del electrodo de trabajo montado.

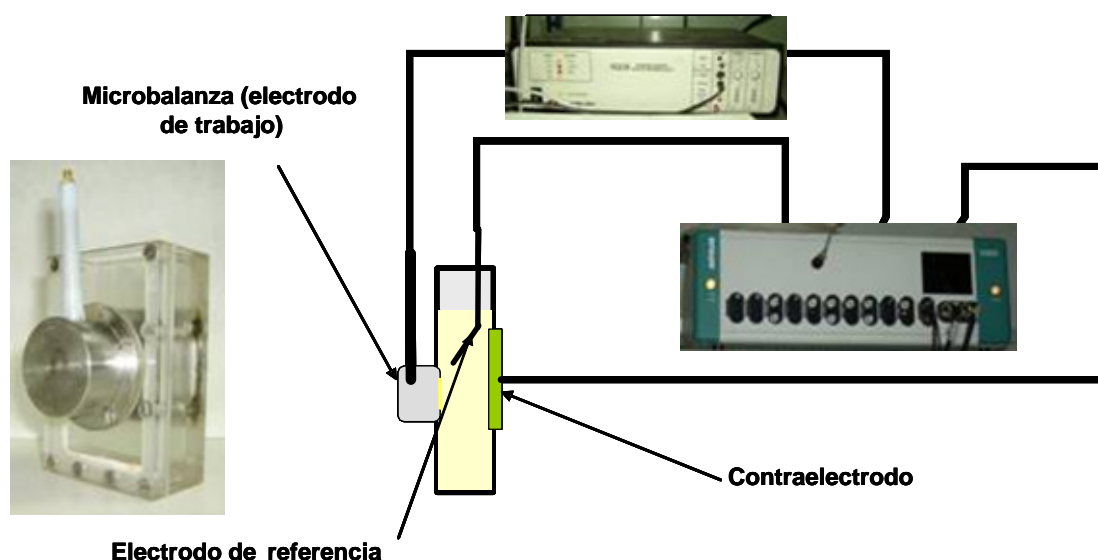


Figura 2.4. Esquema del montaje de la BECC junto con una fotografía de la celda y el electrodo de trabajo.

La balanza electroquímica de cristal de cuarzo (BECC) es utilizada desde hace tres décadas para estudiar procesos con cambio de masa en el electrodo de una célula electroquímica [13]. Se basa en la medida de la frecuencia de resonancia de un cristal piezoeléctrico de cuarzo inmerso en una célula electroquímica, cuyo electrodo de trabajo es uno de los contactos metálicos que lo mantiene a la frecuencia de resonancia. El cambio de masa en dicho contacto es detectado como un cambio en la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo. Existe una relación lineal, en primera aproximación, entre el cambio de frecuencia de resonancia ( $\Delta f$ ) y el cambio de masa ( $\Delta m$ ) que viene dada por la ecuación de Sauerbrey [14]:

$$\Delta f = \frac{-2 \cdot f_0 \cdot \Delta M}{A(r_q \cdot m_q)^{1/2}} = -C_f \cdot \Delta m \quad (2.7)$$

Donde  $f_0$  representa la frecuencia de resonancia fundamental del cristal,  $r_q$  es la densidad del cuarzo ( $=2,648 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $\mu_q$  representa el módulo efectivo piezoeléctrico a cortante del cuarzo ( $=2,947 \cdot 10^{11} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$ ),  $A$  es el área acústicamente activa en  $\text{cm}^2$ . El área expuesta del frontal del electrodo es  $1,37 \text{ cm}^2$ , sin embargo, la región activa de oscilación al que  $A$  alude se limita al área de solapamiento entre el área frontal y trasera ( $0,3419 \text{ cm}^2$ ).  $\Delta f$  es el cambio de frecuencia, en Hz, referido a  $f_0$ , mientras que  $\Delta m$  recoge el cambio de masa por unidad de superficie, en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Los valores teóricos de  $C_f$ , factor de sensibilidad del cristal, calculados según la ecuación (2.7), son, en  $\text{Hz cm}^2 \text{ ng}^{-1}$ , para los electrodos con frecuencias de resonancia más comunes a  $20^\circ\text{C}$ :

0,0566 para un cristal de 5 MHz.

0,0815 para un cristal de 6 MHz

0,1834 para un cristal de 9 MHz

$C_f$  es una constante de calibrado que puede calcularse o medirse experimentalmente para cada experimento. La BECC permite así el estudio de fenómenos de adsorción, desorción, electrodepósito o electrodisolución.

La relación lineal entre el cambio de la frecuencia de vibración y el cambio de masa sobre la superficie del electrodo (ecuación de Sauerbrey) se acepta como válida si la cantidad de materia depositada no excede del 2% de la masa vibrante original, así como para electrodos con rugosidades bajas [15]. En caso contrario no se asegura la validez de la ecuación (2.7). En el caso de electrodos con superficie porosa, como los recubiertos con negro de carbón del 60% de volumen de poro aproximadamente, el agua puede quedar recluida en los poros, y debido a sus diferentes propiedades mecánicas, no se encuentra en el mismo modo de vibración que la superficie de carbono, lo que llevará a una pérdida del régimen lineal por disipación. Por otra parte, es probable que el agua recluida supere el 2% del peso de la lámina de Au vibrante. Como mejor aproximación a los casos mencionados, Lu y Lewis [15] desarrollaron una elaboración posterior de la ecuación original de Sauerbrey denominada *Z-Match*. Para los electrodos con gran porosidad como los mencionados, dicha ecuación no es capaz de representar adecuadamente los procesos que ocurren en ellos. En las condiciones habituales de medida, con electrodos metálicos no pulidos, el calibrado de la BECC muestra que las desviaciones provocadas por este efecto no son importantes, por lo que se suele utilizar la ecuación original de Sauerbrey [16,17,18]

Se utilizó una balanza electroquímica comercial (Maxtek), con electrodo de Au, descrito más adelante, apartado 2.2.3. El electrodo es adosado a la pared de una célula electroquímica, donde también se incluyen un contraelectrodo de Pt (hilo arrollado) y un electrodo de referencia Ag/AgCl, KCl<sub>sat</sub> (0,20 V vs NHE). El potencial del electrodo de trabajo se controla por medio de un potencióstato (Autolab). Estos elementos están representados en la Figura 2.4. Todos los electrodepósitos estudiados en este trabajo se llevaron a cabo a temperatura ambiente. El montaje experimental utilizado soporta frecuencias entre 3,8 y 6 MHz. Permite cristales de 5 y 6 MHz nominales y soporta cambios en la frecuencia de resonancia de alrededor de 1 MHz. Las características principales del equipo utilizado son:

Tabla 2.1. Principales características nominales del equipo de BECC utilizado.

Resolución en la medida de masa	Resolución en la medida de frecuencia	Rango utilizable de temperaturas	Temperatura recomendada para máxima estabilidad
<0,4 ng·cm <sup>-2</sup>	0,03 Hz @ 6.0MHz	0 a 50°C	20 ± 10°C

### 2.1.3.1 Calibrado de la BECC

Se llevaron a cabo calibrados del valor de  $C_f$  en los electrodos de Au y negro de carbón. Los valores obtenidos fueron utilizados en la ecuación (2.7).

El calibrado sobre Au y negro de carbón depositado sobre Au se llevó a cabo mediante el depósito galvanostático de Cu ( $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu^0$ ,  $E^0 = 0,342\text{ V}$ ) durante 2 minutos. A partir del cambio de frecuencia registrado durante el proceso y la carga transferida, Figura 2.5, se calculó el valor de  $C_f$  en ambos sustratos.

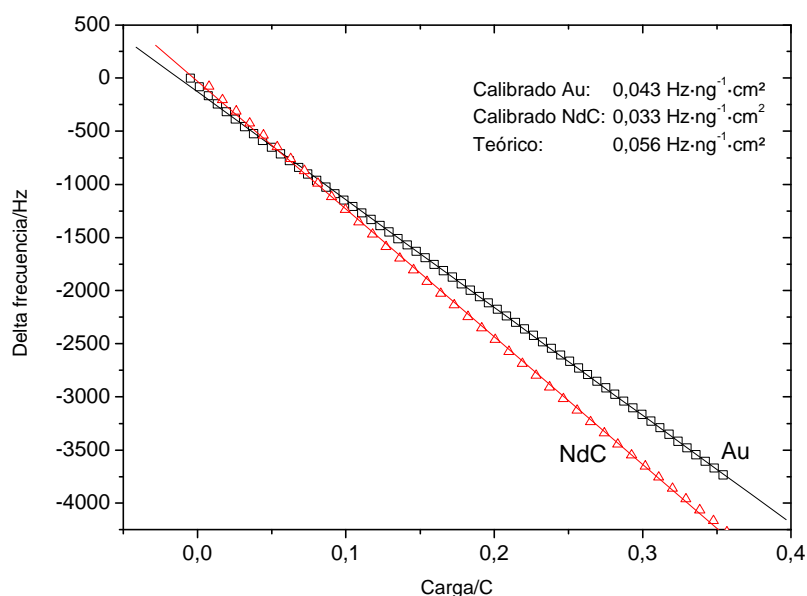


Figura 2.5. Calibrado de la BECC sobre Au y negro de carbón (NdC). Obtención de  $C_f$  mediante depósito galvanostático de Cu sobre el electrodo. Cambio de frecuencia frente a carga transferida. Se muestra la señal experimental (símbolos vacíos) y las rectas de ajuste. Condiciones experimentales: 3 mA durante 2 min., disolución 0,5 M  $\text{CuSO}_4$  y 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Se llevaron a cabo varios experimentos de calibración. Se obtuvieron así valores experimentales de  $C_f$  con una cierta dispersión que atribuimos a variaciones en la eficiencia faradaica de los electrodepositos, así como a la superficie rugosa del electrodo. Finalmente se llegó a un valor  $C_f = 0,043\text{ Hz}\cdot\text{ng}^{-1}\cdot\text{cm}^2$  sobre un electrodo de Au sin pulir que estimamos puede estar afectado de un error aproximado del 20%. El calibrado sobre negro de carbón proporcionó una constante  $C_f$  sensiblemente inferior,  $C_f = 0,033\text{ Hz}\cdot\text{ng}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ . Como se describe en el apartado 3.1.3.1, la dificultad para conseguir un buen sintonizado de la frecuencia de resonancia en los experimentos de electrodeposición, debido a las condiciones alejadas de las hipótesis de Sauerbrey, hicieron que no fuera posible obtener conclusiones sobre los fenómenos químicos y electroquímicos sobre la superficie del electrodo.



### 2.1.3.2 Descripción de la función equivalente

Para el análisis de los procesos implicados en el electrodeposición mediante voltametría cíclica sobre el sustrato de Au se calculó una función denominada *función equivalente* a partir de los datos experimentales [19]:

$$F.\text{equivalente} = F \cdot \frac{dm}{dQ} = \frac{F}{I} \frac{dm}{dt} = \frac{F}{I \cdot C_f} \frac{df}{dt} = \frac{F \cdot v}{I \cdot C_f} \frac{df}{dV} \quad (2.8)$$

Donde  $F$  es la constante de Faraday ( $=96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), y  $dm/dQ$  es la curva que se obtiene por diferenciación del cambio de masa en el electrodo con respecto de la carga electroquímica puesta en juego. La función  $F \cdot dm/dQ$  es análoga al equivalente electroquímico cuando toda la carga electroquímica registrada da lugar a un cambio de masa en el electrodo por electrodeposición o electrodisolución. En el caso en el que haya procesos electroquímicos paralelos sin cambio de masa, los valores de dicha función serán menores que el equivalente electroquímico, mientras que si hay procesos químicos paralelos, que dan lugar a cambios de masa en el electrodo (precipitación o disolución), la función resultará en un valor mayor.

Brevemente, el método para estimar las especies que se depositan en cada potencial consiste en expresar la función  $F \cdot dm/dQ$  en función de datos experimentales. Para ello se considera la ecuación de Sauerbrey, ecuación (2.7), con  $C_f = 0,043 \text{ Hz ng}^{-1} \cdot \text{cm}^2$  como valor experimental.

Si la velocidad de barrido es constante, como ocurre en experimentos de voltametría cíclica:

$$dV = v \cdot dt \Leftrightarrow \Delta V = v \cdot \Delta t \quad (2.9)$$

con  $v > 0$  ó  $v < 0$  (según se considere el barrido anódico o catódico, respectivamente), con lo que se llega a la expresión final de la ecuación (2.8) que está expresada en función de parámetros experimentales medibles o impuestos, expresión que según la ley de Faraday es análogo al equivalente electroquímico si toda la intensidad que circula es debida a un mismo proceso de electrodeposición o electrodisolución.

Se ha tomado en el análisis mencionado el valor absoluto de la intensidad, de forma que valores negativos de la función corresponden a pérdida de masa y valores positivos al depósito de material. El análisis matemático se ha realizado a partir de curvas interpoladas y suavizadas de las curvas experimentales de cambio de frecuencia e intensidad de corriente, sobre las cuales se ha realizado la derivada punto a punto (50 puntos para cada uno de los barridos). El suavizado previo a la derivación es necesario debido a la señal finamente escalonada que ofrece el equipo de registro de frecuencia, que implica una sucesión de derivadas nulas (parte horizontal del escalón) e infinitas (en el punto de cambio de nivel entre escalones sucesivos) si no se suaviza previamente.

### 2.1.4 Espectrometría de masas en medio líquido (MIMS)

Se ha utilizado la técnica de espectrometría de masas en medio líquido para determinar la composición de los gases liberados durante los procesos de activación electroquímica y electrodeposición sobre los electrodos preparados sobre tela de carbón

El montaje experimental utilizado ha sido desarrollado por la empresa *Pfeiffer Vacuum* en colaboración con el grupo de pilas de combustible de baja temperatura del Ciemat [20]. Se compone de un espectrómetro de masas (Omnistar, *Pfeiffer Vacuum*) con un capilar de acero inoxidable de 1 mm de diámetro interno. El capilar está conectado a la bomba turbomolecular libre de aceite y a la cámara de vacío del espectrómetro de masas a través de una apertura de 20  $\mu\text{m}$  para la entrada de gas. En el otro extremo, el capilar termina en una cápsula con siete aberturas de 0,5 mm cada una, recubierta con una membrana hidrofóbica de silicona, permeable a los gases. El interior de la cápsula está expuesto, a través del capilar, a un bajo vacío, y puede ser sumergido en un electrolito líquido para tomar muestras de gases disueltos.

En la Figura 2.6 se muestra una fotografía del extremo del capilar que se introduce en la disolución.



Figura 2.6. Fotografía del capilar de acero recubierto con una membrana de silicona utilizado para la captura de gases en MIMS.

Los ensayos se han llevado a cabo en una celda electroquímica de metacrilato descrita en 2.2.2 sobre electrodos de tela de carbón sometidos a procesos de electrodeposición mediante voltametría cíclica y pulsos de potencial a una velocidad de  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . La baja velocidad de barrido seleccionada se debe al tiempo característico de respuesta de la técnica. Los gases monitorizados fueron  $\text{H}_2$ , mediante la monitorización del parámetro  $m/z = 2$ ,  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$  y  $16$ )

y  $O_2$  ( $m/z=32$ ). Se registraron las intensidades de corriente mediante el detector de alta sensibilidad *CH-TRON*.

### 2.1.5 Técnicas de electrodeposición

Para la síntesis de catalizadores y preparación de electrodos para pilas PEMFC se han utilizado dos variantes del electrodeposición: potenciodinámico y pulsos potencioestáticos.

La técnica potenciodinámica es la primera de las técnicas electroquímicas utilizadas, tanto para la caracterización de los depósitos, como para su preparación. Consiste en someter al electrodo a un barrido de potencial, como en una voltametría cíclica, ya descrita en 2.1.1. Fue utilizada como programa de potencial de depósito sobre electrodos de Au, carbono vítreo, negro de carbón sobre Au y sobre la capa difusora de gases de electrodos de tela de carbón.

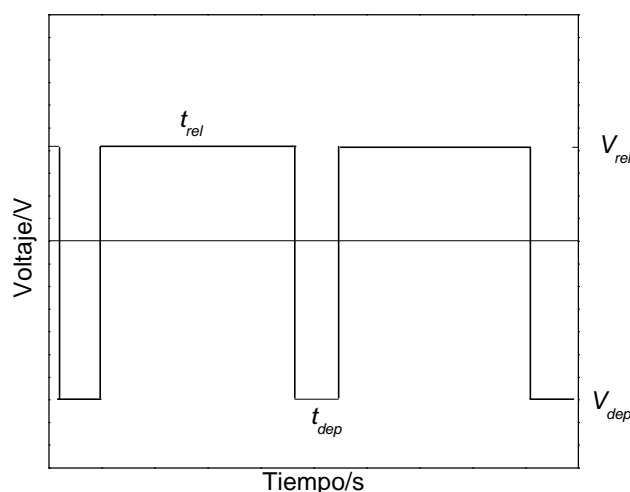


Figura 2.7. Evolución temporal del potencial aplicado a un sustrato durante un experimento de pulsos simples de potencial

La segunda variante del electrodeposición es la aplicación de pulsos potencioestáticos, Figura 2.7. Esta variante puede ser más idónea para conseguir un depósito formado por nanopartículas estables. Se ha seleccionado un programa de pulsos simples de potencial, con periodo de depósito  $t_{dep}$  sometido al potencial de depósito  $V_{dep}$ , seguido de un periodo de relajación  $t_{rel}$ , con potencial de relajación  $V_{rel}$  igual al potencial de circuito abierto. La aplicación de pulsos de potencial como procedimiento de depósito se espera que facilite el control sobre la morfología del depósito, de forma que sea factible la creación de partículas estables sobre las partículas de carbón.

El procedimiento de depósito mediante pulsos se aplicó como método de electrodeposición en los ensayos sobre sustrato de carbono vítreo y negro de carbón, además de sobre los electrodos

de tela de carbón. Los valores utilizados son:  $t_{dep} = 50$  ms,  $V_{dep}$  es un parámetro a optimizar y tomó los valores -0,2, -0,5 y -0,8 V durante los ensayos;  $t_{rel}$  debe ser un tiempo suficiente para asegurar el retorno de las condiciones previas a la aplicación de  $V_{dep}$  en las inmediaciones del sustrato. Se fijó en un valor de 3 a 5 s. El número de ciclos es otra variable de optimización y fue de 30 para electrodos de carbono vítreo, 100 sobre electrodos de negro de carbón y entre 500 y 2000 para electrodos de tela de carbón.

A partir de la corriente registrada se ha estimado una cota superior de la cantidad de Pt depositado mediante integración de la carga registrada durante los procesos de voltametría y pulsos de potencial. Se asume asociada al depósito de Pt en su totalidad. Se desprecian en este cálculo, por tanto, la contribución de otros fenómenos como la carga de la doble capa o la desorción de hidrógeno. Este proceso se describe con más detalle en 3.2.4.1.

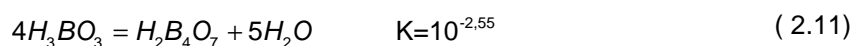
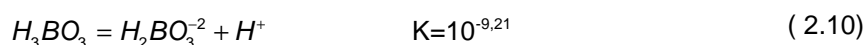
## 2.2 Montaje experimental de electrodeposición

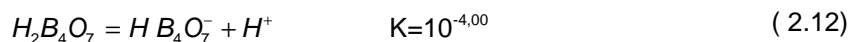
En este apartado se describen los componentes utilizados para la fabricación de los electrodos sobre los distintos sustratos y los procedimientos desarrollados para la preparación.

### 2.2.1 Reactivos y disoluciones de partida

En todos los ensayos descritos se han utilizado disoluciones preparadas con reactivos  $H_2Cl_6Pt \cdot 6H_2O$  (Aldrich),  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  (Panreac),  $H_3BO_3$  (Panreac),  $H_2SO_4$  96% (Panreac) utilizando agua desionizada (Millipore, 18 MOhm). El pH de las disoluciones fue medido con un pH-metro electrónico (Crison Micro pH-2000) y ajustado con disoluciones diluidas de NaOH y/o  $H_2SO_4$ .

Para el electrodeposición de Co se pueden encontrar en la literatura diferentes composiciones para la disolución [21,22]. Láminas de Co de forma industrial se obtienen desde una fecha tan temprana como 1913 a partir de más de 50 composiciones diferentes [23]. La sal de cobalto más frecuente en estas disoluciones es el sulfato de cobalto. Otro componente común es el ácido bórico. El ácido bórico se añade debido a su probable efecto tampón en pH bajos o medios, como se verá a continuación, aunque se afirma que presenta un efecto abrillantador de la lámina de Co [24]. Es un ácido muy débil, y se descompone en parte en ácido tetrabórico  $H_2B_4O_7$  que desprende protones con mayor facilidad según las reacciones siguientes [25]:





Debido sobre todo a las reacciones ( 2.11) y ( 2.12), el pH aproximado teórico de una disolución 0,2 M de ácido bórico es 3. Las reacciones descritas y las sucesivas deprotonaciones de las especies hacen que el ácido bórico actúe como tampón a pH intermedios, lo que explica su uso para el depósito de metales como el cobalto o el cinc.

En la literatura se han publicado concentraciones para el codepósito de Pt y Co, principalmente en trabajos destinados a la preparación de láminas delgadas conformantes debido a las notables propiedades magnéticas de este tipo de aleaciones [26]. Existen un mayor número de composiciones básicas que ácidas para el codepósito de Pt y Co en la literatura. Un ejemplo de disolución sencilla propuesta en medio ácido es:

CoCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, NaCl, HCl [26]

En la fase experimental de esta tesis se probaron diversas disoluciones de partida para realizar el depósito de Pt, Co y de Pt/Co. Las composiciones de las disoluciones fueron las siguientes:

- CoSO<sub>4</sub> 0,1 M, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,2M, pH 2,5
- CoSO<sub>4</sub> 10 mM, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,2M, ácido cítrico 0,05 M, pH 2
- CoSO<sub>4</sub> 10 mM, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,2M, KCl 0,1 M, pH 3,
- CoSO<sub>4</sub> 10 mM, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,2M, pH 4,9
- CoNO<sub>3</sub> 10 mM, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,2M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M pH 4,9,
- CoSO<sub>4</sub> 0,1 M, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,2M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M pH 4,9,

La reducción del cobalto desde su estado oxidado tiene lugar a potenciales en los que en medio ácido se produce la reducción del agua ( $E^0_{Co^{+2}/Co} = -0.28$  V vs. NHE). Esto indica que la eficiencia del electrodeposición (fracción de la corriente total que da lugar al depósito de Co) puede ser baja si el sustrato catódico no presenta un alto sobrepotencial de hidrógeno. Asimismo, la morfología del depósito se verá afectada por la evolución de hidrógeno. Por otra parte, según se aprecia en el diagrama de concentraciones frente a pH para especies de cobalto, Figura 2.8, el hidróxido de Co (II) precipita a partir de pH mayores que 7,2, para una concentración total de 10<sup>-2</sup> M. Según trabajos recientes, durante el electrodeposición de Co tiene lugar una variación local de pH que puede pasar de un valor ácido de 3-4 a valores mayores de 8 para niveles de potencial por debajo de -0.6 V vs NHE. en voltametrías cíclicas [27]. Lo anterior hace pensar que al aplicar el pulso de potencial para obtener el depósito de Co se podría formar una capa pasivante de hidróxido sobre el electrodo que impidiera la reducción del Co<sup>+2</sup> presente en la disolución. Parece necesario, por tanto, el concurso de algún agente que actúe como tamponante cerca de la superficie del electrodo.

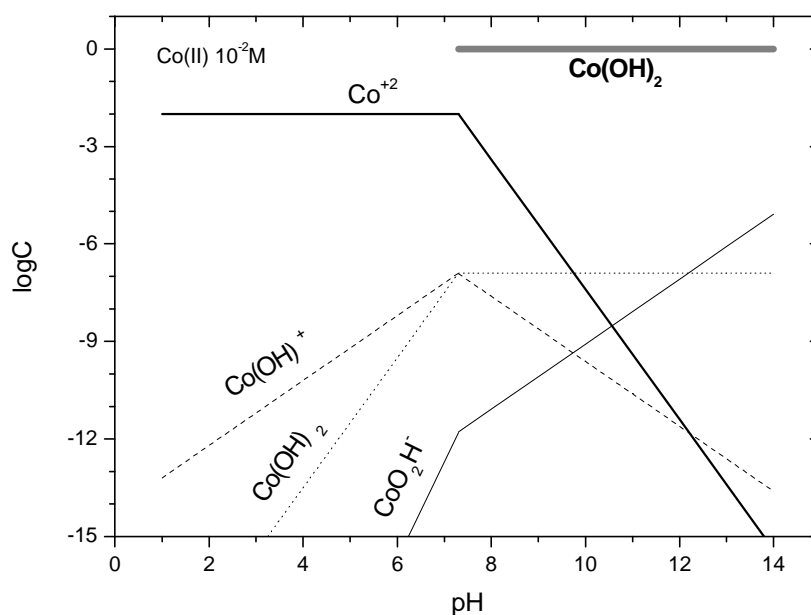


Figura 2.8. Diagrama de concentración de especies frente a pH para una disolución acuosa de  $\text{Co}^{+2} 10^{-2} \text{ M}$ .

Como vía alternativa a una disolución ácida, se ensayó una composición basada en el  $\text{NH}_3$ . La disolución básica se estimó de interés por varias razones, como el desplazamiento catódico de la reducción de agua debido al mayor pH del baño, lo que a priori debe mejorar la eficiencia de depósito de Co. A la composición ya descrita para llevar a cabo los ensayos en disolución ácida, se añadió  $\text{NH}_3$  como componente a la composición ácida de modo que su concentración final fuese 1 M. El pH de la disolución resultante fue de  $\text{pH}=10$ . No se encontraron en la literatura ejemplos de depósito de Co en medio básico.

Sí pueden citarse, en cambio, disoluciones con pH básico para el depósito simultáneo de Pt y Co:

- $\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)$ ,  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ . [28].
- $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [29].

El objetivo de comprobar la viabilidad de la vía básica fue observar el comportamiento del depósito ante condiciones en las que la reducción del  $\text{H}_2$  se ve menos favorecida. Según el diagrama termodinámico de especie predominante de Co (II) frente a  $\text{pNH}_3$ , Figura 2.9, la especie estable en las condiciones de pH y  $\text{pNH}_3$  utilizadas es el complejo  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+2}$ , aunque un ligero cambio de pH puede provocar la formación de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Por otro lado, el potencial estándar de reducción hasta el Co metálico para el complejo

( $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Co}^0 + 6\text{NH}_3$ ,  $E^0 = -0,41 \text{ V}$ ) es ligeramente superior al de reducción del ión metálico, mientras que el del hidróxido es considerablemente mayor, ( $\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Co}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $E^0 = -0,73 \text{ V}$ ). Lo anterior hace pensar que, de existir una capa pasivante de hidróxido sobre el electrodo, impediría el depósito hasta potenciales muy catódicos, por lo que se alteraría la eficiencia del proceso. Debido a la esperada capacidad tamponante del ácido bórico en medio básico, se espera que este proceso no influya.

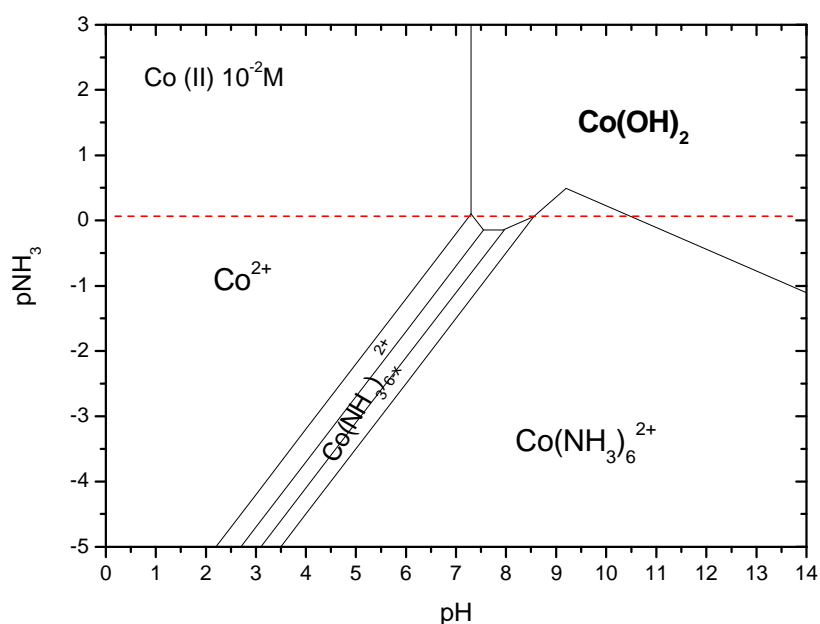


Figura 2.9 . Diagrama termodinámico pNH<sub>3</sub> vs. pH de las especies predominantes de Co (II) para una concentración 10 mM.

Los mejores resultados de electrodeposición obtenidos mediante la disolución ácida hicieron que se abandonara la básica a favor de la ácida tras las primeras fases de trabajo experimental. Ésta última ha sido la seleccionada para la síntesis de electrocatalizadores cuya actividad electrocatalítica y prestaciones en pruebas de monocelda han sido estudiados en esta tesis. Para la preparación en disolución ácida, los ensayos que a continuación se describen parten, por lo tanto, de la siguiente composición, Tabla 2.2, seleccionada tras los ensayos preliminares (ver apartados 3.1.1 y 3.1.4) con otras composiciones y especies para el codepósito de Pt y Co:

Tabla 2.2 Composición de las disoluciones en vía ácida utilizadas para el electrodeposición de Co, Pt y Pt-Co.

Composición de las disoluciones	CoSO <sub>4</sub> (M)	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> (M)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (M)
Depósito de Co	0,010 y 0,1	0	0,2
Depósito de Pt	0	0,001	0,2

Depósito de Pt-Co	variable	0,001	0,2
-------------------	----------	-------	-----

Obtener la concentración adecuada de  $\text{CoSO}_4$  en caso de codepósito (*variable* en la tabla) es uno de los objetivos de la presente tesis, por lo que su valor se indica para cada experiencia de electrodeposición. Los valores ensayados han sido en el rango 0,01M a 0,5M. Se ha utilizado una mayor concentración de  $\text{Co}^{2+}$  frente a la de  $\text{Pt}^{4+}$  con objeto de acercar el valor de sus potenciales de reducción entre sí, como se justifica en 4.1.1.

## 2.2.2 Descripción del montaje electroquímico.

La configuración de celda utilizada es la estándar de tres electrodos en una celda electroquímica con posibilidad de borboteo de gases. El potencial del electrodo de trabajo se controló por medio de un potenciostato (Autolab). Todas las medidas encaminadas a medir el área electroquímicamente activa fueron realizadas a través del módulo de alta sensibilidad *Scan-gen*. La celda utilizada en las experiencias relacionadas con la BECC es de diseño y construcción propia, ver Figura 2.4. La celda utilizada para la preparación de los electrodos para su ensayo en monocelda es, de igual forma, de diseño propio, Figura 2.10. Ambas están fabricadas en metacrilato pulido y cuentan con una ventana a través de la cual el electrodo de trabajo queda en contacto con la disolución. Se utilizó como contraelectrodo un hilo de Pt arrollado junto con un electrodo de referencia de  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (0,685 V vs. NHE) de fabricación propia salvo en los experimentos relacionados con la BECC, donde se utilizó un electrodo  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{\text{sat}}$  (0,20 V vs NHE). Todos los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Todos los potenciales mostrados son referidos a RHE.

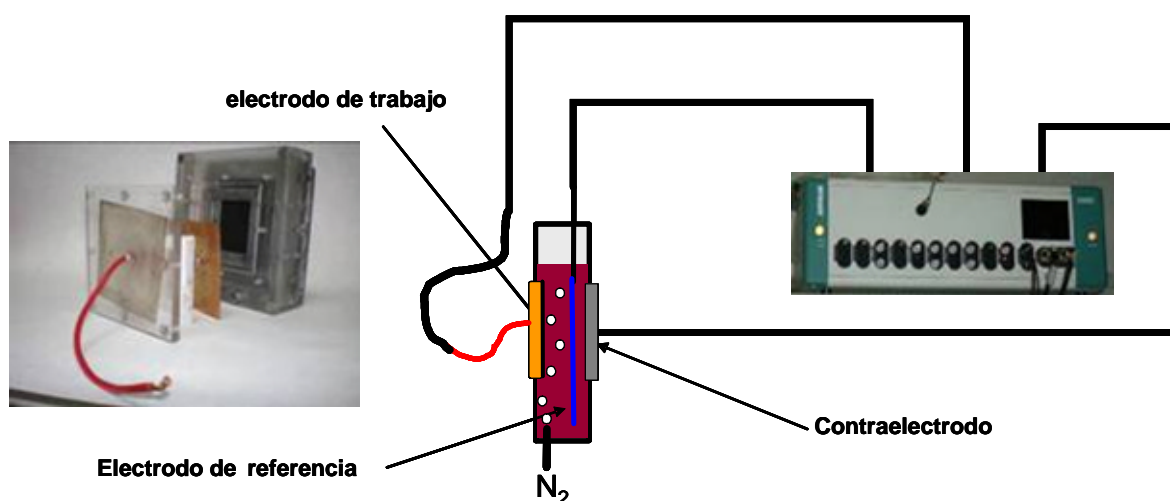


Figura 2.10. Esquema del montaje de electrodeposición para la preparación de electrodos sobre tela de carbón para su ensayo en monocelda. Se adjunta fotografía de la celda electroquímica de diseño propio utilizada.



### 2.2.3 Sustratos y preparación de electrodos

Los sustratos sobre los que ha estudiado el proceso de electrodeposición de Pt y Pt-Co han sido de varios tipos:

**Electrodos circulares de Au sin pulir** comerciales (*Maxtek*) de  $1,27 \text{ cm}^2$  AT-CUT 5 MHz como electrodo de trabajo, Figura 2.11 . Estos electrodos han sido utilizados en los ensayos de depósito mediante voltamperometría cíclica en BECC, apartados 3.1.1 y 3.1.2.



Figura 2.11. Imagen de un electrodo de Au comercial *Maxtek* utilizado como sustrato para electrodeposición de Co, Pt y Pt-Co.

**Electrodos de disco de carbono vítreo** preparados para su uso en montajes de electrodo rotatorio de disco *PINE* ( $d$  (diámetro) = 0,196 cm), Figura 2.12. El tratamiento previo a cada ensayo consistió en pulido con polvo de alúmina ( $3 \mu\text{m}$ ) y posterior inmersión en agua destilada bajo agitación ultrasónica, tras lo cual se sometió a sucesivos ciclados hasta la estabilización de la señal. Se utilizó a modo de referencia un electrodo de las mismas características ( $d = 0,164 \text{ cm}$ ) de Pt policristalino sometido al mismo tratamiento previo. La rugosidad del electrodo de Pt calculada a partir de medidas de área de Pt electroactiva fue de 1,71. Estos electrodos fueron los utilizados en los ensayos de ERD, apartados 3.1.4 y 3.1.6.



Figura 2.12. Imagen de un electrodo de carbono vítreo utilizado como sustrato para el electrodeposición de Co, Pt y Pt-Co.

**Electrodo de negro de carbón** (*VULCAN XC-72*) depositado sobre un electrodo de Au por medio de pulverización. El agente dispersante utilizado fue isopropanol (*Aldrich*) debido a su volatilidad. Se añadió Nafion® como agente aglomerante, ya que ensayos previos demostraron

la escasa adherencia del recubrimiento de negro de carbón sobre la superficie del electrodo de Au durante los ensayos electroquímicos. Tras el depósito, el recubrimiento se dejó en contacto con aire hasta la completa evaporación del isopropanol. La composición de la tinta depositada mediante pulverización es la siguiente:

- 93,9 % peso de isopropanol (densidad isopropanol =  $0,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
- 4,4 % peso de disolución de Nafion® Aldrich al 5 %.
- 1,7 % peso de negro de carbón *VULCAN XC-72*.

El porcentaje en peso C/Nafion® es, por lo tanto, del 13%. Este valor está por debajo de los valores utilizados en la actualidad para la preparación de tintas catalíticas. El objetivo del Nafion® en este paso es asegurar la adherencia de la capa de negro de carbón sobre la base inferior de Au. Tras cada depósito, se sometió cada electrodo a ciclados sucesivos en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M para comprobar que el sustrato de Au subyacente no era activo electroquímicamente.

En la siguiente imagen de un corte transversal de uno de estos electrodos, obtenida por SEM, pueden observarse las distintas capas que lo conforman. La base inferior del mismo es Si en forma de cuarzo, sobre la que descansa la película de Au, de apenas 1-2  $\mu\text{m}$ . La capa de negro de carbón alcanza, en las muestras analizadas, un espesor de hasta 7  $\mu\text{m}$ .

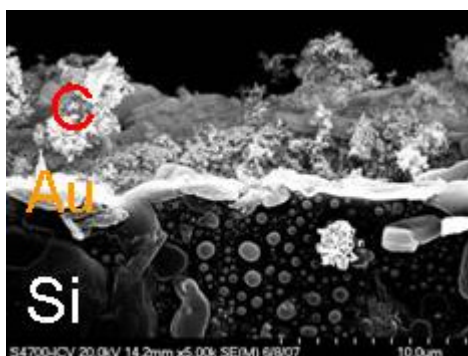


Figura 2.13. Imagen obtenida mediante SEM de corte transversal de electrodo de oro *Maxtek AT-CUT 5 MHz* recubierto de negro de carbón (*VULCAN XC-72*) con Nafion® como aglomerante. Se indican las distintas capas que lo conforman: Si como sustrato soporte, Au, como sustrato conductor y negro de carbón (C), como sustrato conductor sobre el que se produce el electrodeposición.

Estos electrodos han sido los utilizados en los ensayos de depósito, tanto mediante voltametría cíclica en BECC como por electrodeposición por pulsos, apartado 3.1.3.

**Electrodo formado por tela de carbón comercial ELAT LT 1200W Low Temperature** cubierta con negro de carbón (*VULCAN XC-72*) depositado por medio de pulverización, Figura 2.14. La composición de la tinta depositada es similar a la utilizada en los electrodos de negro de carbón. Antes de cada depósito, el electrodo se sometió a un proceso de activación (ver 3.2.1.2), tras lo cual se sometió cada electrodo a ciclados sucesivos en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M para

comprobar que el sustrato de tela de carbón subyacente no era activo electroquímicamente y comprobar su hidrofobicidad.

Tras la síntesis, en algunos casos se depositó una capa de Nafion® mediante la técnica de electropulverización [30] para mejorar el contacto de la capa catalítica depositada con la membrana. La cantidad de Nafion® depositada se calculó para obtener un recubrimiento homogéneo de la superficie del de la capa catalítica de 5 nm.

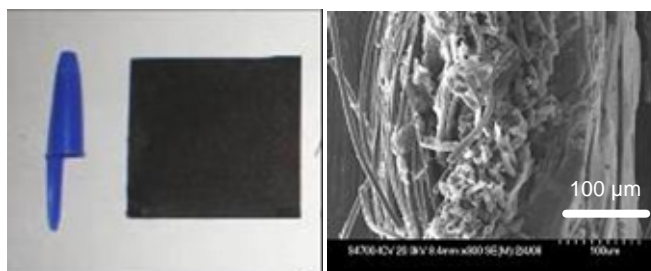


Figura 2.14. A la izquierda imagen de una tela difusora de gases de 4x4 cm<sup>2</sup> de área activa con capa microporosa depositada por pulverización utilizada como sustrato para la preparación de electrodos de Pt y Pt-Co destinados a ser ensayados como cátodos en monocelda. A la derecha corte transversal donde se aprecian las fibras carbonosas y la capa microporosa adicional.

## 2.3 Caracterización de electrodos en monocelda PEMFC

Como último paso en esta tesis sobre desarrollo de electrodos preparados mediante electrodeposición, los electrodos de tela de carbón se ensayaron en monocelda, frente a componentes comerciales y en condiciones estándar de medida. Como paso previo se prepararon los ensamblajes membrana-electrodo (MEA). Posteriormente, se ensamblaron las monoceldas y fueron sometidas a pruebas rutinarias de ensamblaje. Dichas monoceldas se han probado en un banco de ensayos siguiendo un protocolo de pruebas habitual que incluye:

- Acondicionamiento hasta alcanzar prestaciones estables en condiciones de temperatura de 70°C a una demanda de 66 mA·cm<sup>-2</sup> (1 A demanda total).
- Registro de curvas de polarización a distintas estequiometrías y presiones de trabajo durante la duración del ensayo.
- Determinación de la corriente de cruzamiento de hidrógeno.
- Determinación del área de Pt electroquímicamente activa mediante adsorción y desorción de H.
- Registro en continuo de los principales parámetros de operación y análisis de estabilidad a lo largo de entre 100 y 200 horas.
- Apagado y almacenado de la MEA.

### 2.3.1 Preparación de ensamblajes membrana-electrodo (MEAs)

Se denomina ensamblaje membrana-electrodo o MEA, al conjunto de dos electrodos separados entre sí por una membrana electrolítica. La MEA constituye la unidad básica de funcionamiento de una pila de tipo PEMFC. Una buena unión electrodo-electrolito (electrodo-membrana) es determinante para conseguir altas potencias y densidades de corriente. Ello facilita el transporte de protones y por lo tanto reduce la resistencia asociada a la capa catalítica en el montaje final en monocelda o apilamiento (*stack*).

Las membranas utilizadas para los ensayos fueron del tipo Nafion® 117 como membrana estándar y Nafion® 112 para el análisis en ciertas monoceldas de la influencia de la resistencia óhmica en el funcionamiento del MEA. El electrodo anódico consistió en un electrodo comercial ELAT E-TEK  $0,25 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ , mientras que en el lado catódico se ensayaron los electrodos electrodepositados. El área geométrica activa de los electrodos fue  $15,2 \text{ cm}^2$ .

No se recurrió al prensado en caliente, tras comprobar que las MEAs así preparadas ofrecieron resultados similares a las prensadas [31].

#### **Tratamiento de la membrana.**

Antes de realizar el ensamblaje es necesario realizar un pretratamiento de la membrana de Nafion® con el objeto de eliminar todos los contaminantes superficiales y aumentar su conductividad protónica [32]. La membrana se trató sumergiéndola en distintos medios, cada uno de los cuales se mantuvo a ebullición durante 1 hora. La secuencia de tratamientos fue:

- Agua destilada para hidratar la membrana y disolver los contaminantes superficiales.
- Solución de peróxido de hidrógeno al 3% para eliminar los contaminantes orgánicos presentes en la superficie de la membrana.
- Agua destilada para enjuagar la superficie e hidratarla.
- Ácido sulfúrico 0,1 M para eliminar los contaminantes metálicos presentes en forma iónica y sulfatar la superficie.
- Agua destilada, se repite este paso para eliminar el ácido sulfúrico de la superficie a la vez que se hidrata la membrana.

Tras el tratamiento la membrana es almacenada sumergida en agua destilada para evitar su deshidratación y la adhesión de contaminantes.

### Montaje de monoceldas

Los electrodos preparados sobre tela de carbón mediante electrodeposición se ensayaron en monocelda. El montaje utilizado está formado por componentes comerciales y otros diseñados en nuestro laboratorio. En la Figura 2.15 se puede ver una de las monoceldas utilizadas para los ensayos de los electrodos electrodepositados. Una enumeración de los componentes es la siguiente:

**Placas finales:** diseñadas por el grupo de pilas de combustible de baja temperatura del CIEMAT, fabricadas en acero con sistema de calefacción mediante resistencias integradas, y cierre mediante 8 tornillos.

**Placas colectoras de corriente:** láminas de Cu bañadas en oro de la marca *UDOMI*.

**Placas bipolares o distribuidoras de gas:** fabricadas en grafito, con canales serpenteados, de la marca *UDOMI*.

**MEA:** ver sección anterior.



Figura 2.15. Fotografía de una de las monoceldas utilizadas para el ensayo de los electrodos preparados mediante electrodeposición

El montaje de las monoceldas se llevó a cabo de forma manual, mediante ajuste del par de apriete en tornillos de placas finales a 3 N·m. Tras su ensamblaje, se sometieron a diversas pruebas previas a su ensayo con los siguientes objetivos:

**Prueba de Montaje:** mediante su conexión a una corriente de  $N_2$  presurizada, se comprobó el correcto montaje de la monocelda, lo que incluyó la comprobación de que las juntas y las diferentes placas (bipolares, colectores de corriente, finales) se encontraban correctamente alineadas y las conducciones debidamente acopladas.

**Prueba de estanqueidad:** de forma similar a la anterior, se comprobó la falta de fugas tanto en el circuito de gases anódico como catódico. Se tomó el criterio de aceptación si la monocelda mantenía una presión de 1 bar durante 1 minuto.

**Prueba de cruzamiento de gases:** de forma similar a la anterior, se comprobó que no existía conducción de gases entre el ánodo y el cátodo.

### 2.3.2 Banco de ensayos

Los ensayos en monocelda se llevaron a cabo en dos bancos de ensayo de construcción propia, similares entre sí, cuya imagen de uno de ellos aparece en la Figura 2.16. Las principales características y equipamientos del mismo se detallan a continuación:



Figura 2.16. Fotografía del banco de ensayos utilizados para los ensayos de los cátodos electrodepositados

**Controladores de flujo máxicos:** suministran los gases reactantes.

Capacidad de aporte de  $H_2$ :  $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Capacidad de aporte de  $O_2$   $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Capacidad de aporte de  $N_2$ :  $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  (cátodo) y  $400 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  (ánodo).

**Líneas de entrada y salida** a la monocelda calefactadas, temperatura de las líneas: mayor de  $85^\circ\text{C}$ .

**Saturadores:** humidificación de las corrientes de entrada a la monocelda. Rellenos mediante bomba peristáltica con agua destilada. El nivel de saturación, medido mediante espectrometría de masas, es cercano al 100% en un rango de temperaturas entre  $30$  y  $80^\circ\text{C}$ .

**Sistema de calefacción de la monocelda:** sistema integrado en las placas terminales que permite, mediante resistencias empotradas y termopares, controlar la temperatura de la monocelda, ver Figura 2.15. Sistema alimentado en CA  $220 \text{ V}$ .

**Condensadores:** refrigerados mediante sistemas Peltier.

**Controladores de presión:** controlados mediante válvulas de aguja. Los ensayos se realizaron entre presión atmosférica y  $2 \text{ barm}$ .

**Carga electrónica:** utilizada para controlar la demanda de intensidad o voltaje. Se ha utilizado un modelo *Hewlet Packard* 6060B  $300 \text{ W}$ , con un rango de trabajo entre  $0$  y  $6,5 \text{ V}$  y  $0$  a  $60 \text{ A}$ .

**Milióhmetro:** utilizado para medir la resistencia interna de la monocelda mediante la aplicación de una corriente cuadrada alterna de 1 kHz, proporcionando datos de impedancia compleja. El modelo utilizado ha sido un *Agilent* 4338B. Dicha medida se espera que proporcione información sobre las resistencias asociadas a procesos electródicos rápidos.

El sistema de control de la estación puede ser manual o automático, mediante un programa de elaboración propia en lenguaje *LabView*. El almacenaje de datos se realiza desde el mismo programa.

Tras el montaje de la monocelda y conexión de gases y contactos eléctricos, el protocolo seguido incluye un procedimiento de arranque que consiste en someter a la monocelda a una demanda consistente en escalones de  $6,57 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  hasta una demanda total de  $65,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $\approx 1 \text{ A}$  de demanda total para un área activa de  $15,2 \text{ cm}^2$ ). A continuación se eleva la temperatura de la celda y de los saturadores, en escalones de  $10^\circ\text{C}$ , hasta un máximo de  $70^\circ\text{C}$  y no superando cada temperatura intermedia hasta la estabilización de los parámetros de resistencia interna y voltaje. La monocelda se mantiene en estas condiciones estacionarias durante todo el proceso de caracterización, con interrupciones para llevar a cabo medidas diversas: curvas de polarización, medidas de área electroactiva y medidas de cruzamiento de gases.

### 2.3.3 Curvas de polarización

La curva de polarización es un ensayo básico para caracterizar el funcionamiento de una monocelda, que consiste en registrar el voltaje de celda en función de la demanda de corriente. La obtención de las curvas de polarización I-V correspondientes a monoceldas preparadas con los electrodos preparados por electrodeposición en el cátodo, han permitido la comparación de prestaciones frente a electrodos comerciales. A partir de los datos experimentales obtenidos pueden estimarse parámetros característicos del electrocatalizador como del sustrato [33,34]. Los resultados obtenidos se dan en el apartado 3.3 y se analizan y discuten en el 4.4.

La curva de polarización (o curva I-V) consiste en la representación del voltaje de la celda frente a la intensidad de corriente demandada, y constituye un resultado característico del funcionamiento de una pila. A la diferencia entre el voltaje termodinámico de la reacción electroquímica ( $1,23 \text{ V}$  para la de hidrógeno y oxígeno a  $298 \text{ K}$  y presión atmosférica) y el medido experimentalmente en la célula electroquímica se conoce como polarización. Así, a medida que se aumenta la corriente demandada, disminuye el voltaje de la celda debido a distintos procesos de polarización. La Figura 2.17 representa una curva I-V típica (tomada de una de las curvas de polarización obtenidas en esta tesis), con indicación de las distintas zonas en las que dominan cada uno de los mencionados procesos, que son:

**La polarización por activación** es predominante en la zona de bajas intensidades de corriente y se asocia a la cinética de la reacción de reducción de oxígeno. Por lo tanto, a bajas densidades de corriente la respuesta está determinada por la actividad catalítica y los procesos limitantes son los asociados a una lenta cinética de transferencia de carga. Es característica de esta zona una fuerte caída del potencial para incrementos pequeños de la demanda de intensidad eléctrica.

**La polarización por caída óhmica** (por resistencia interna de la celda o en los contactos), es predominante para demandas de intensidad de corriente intermedias y está controlada por la serie de resistencias eléctricas que conforman la pila. Las resistencias predominantes son las asociadas a la membrana de transporte protónica, a la resistencia iónica de la capa catalítica y a la asociada a los contactos eléctricos.

**La polarización por concentración** es predominante a altas densidades de corriente. Se origina por un aporte insuficiente de reactivos a los sitios activos, y en el caso de las pilas PEMFC, el electrodo catódico suele ser el limitante. La mayor producción de agua en esta zona de altas demandas obstaculiza el libre acceso del oxígeno a los sitios activos, cuyo transporte se lleva a cabo principalmente por difusión [33]. La corriente límite alcanzada,  $i_L$ , puede expresarse en términos de la ecuación de Fick para la corriente límite por difusión.

$$i_L = \frac{n \cdot F \cdot D_o \cdot C_B}{d} \quad (2.13)$$

Donde  $d$  es una distancia típica de difusión y  $C_B$  la concentración de reactivo en el seno.



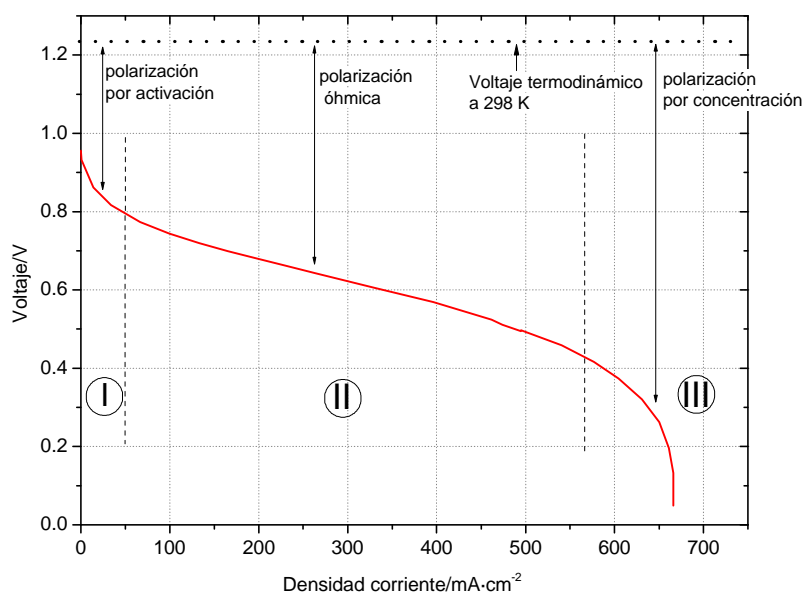


Figura 2.17. Curva de polarización típica de una pila de combustible a 298 K con indicación de las tres zonas (I, II y III) de polarización en las que predomina un mecanismo limitante diferente.

Los ensayos se han llevado a cabo bajo dos modos de caudal: caudal constante y a factor estequiométrico constante. Las condiciones para cada una de las dos modalidades se pueden encontrar en la Tabla 2.3 y la Tabla 2.4. Las curvas de polarización se obtuvieron desde altas demandas de corriente hacia bajas. El caudal mínimo permitido en el modo de factor estequiométrico constante fue de  $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Tabla 2.3. Condiciones de operación de las monoceldas ensayadas para las condiciones de caudal constante de alimentación de gases reactivos.

Temperatura	Gas an/cat	Caudal an/cat ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ )	Presión an/cat (atm)	Temp. Humidific. an/cat
70 °C	$\text{H}_2/\text{O}_2$	150/150	atm/atm, 1/1, 2/2	70/70 °C

Tabla 2.4. Condiciones de operación de las monoceldas ensayadas para las condiciones de factor estequiométrico constante de alimentación de gases reactivos

Temperatura	Gas an/cat	Caudal an/cat ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ )	Presión an/cat (atm)	Temp. Humidific. an/cat
70 °C	$\text{H}_2/\text{O}_2$	1,5/3	atm/atm, 1/1, 2/2	70/70 °C

El objeto de la presente tesis es la descripción y optimización de los electrodos preparados mediante electrodeposición. Es, por lo tanto, de interés conocer las características como electrocatalizador de los depósitos para la reacción de oxidación de oxígeno, así como la resistencia añadida al electrodo como consecuencia del método de depósito. Las zonas de mayor interés son, para este fin, las de polarización por activación y las de resistencia óhmica.

Las curvas obtenidas se han modelado según la siguiente expresión teórica, bien conocida [34], para demandas menores de  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ :

$$V = E^0 + b \log i_0 - b \log i - i \cdot R_i \quad (2.14)$$

Donde  $V$  es el voltaje de la pila,  $i$  es la densidad de corriente,  $E^0$  el potencial termodinámico, ( $E^0 = 1,18 \text{ V @ } 70^\circ\text{C}$ ),  $b$  la pendiente de Tafel,  $i_0$  la corriente de intercambio y  $R_i$  la resistencia interna, que incluye las resistencias iónicas de la membrana y capa catalítica y la electrónica asociada a contactos eléctricos.

Valores altos de la pendiente de Tafel,  $b$  ( $\text{mV dec}^{-1}$ ), y pequeños de la corriente de intercambio,  $i_0$  ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) indican una cinética lenta. En el apartado 4.4.1 se analiza en mayor detalle la expresión anterior. La Tabla 2.5 muestra valores característicos de estos parámetros para reacciones de interés en pilas de combustible.

Tabla 2.5. Valores de la pendiente de Tafel y de la corriente de intercambio para la reducción de oxígeno y la oxidación de  $\text{H}_2$  obtenidos de la literatura.

Reacción	Electrodo	Condiciones	P. de Tafel ( $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )	Corriente intercambio ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
Reducción de $\text{O}_2$	Pt [35]	1M $\text{H}_2\text{SO}_4$		$1,15\cdot 10^{-4}$
	Pt/Fe [35]	1M $\text{H}_2\text{SO}_4$	64	$3,27\cdot 10^{-4}$
	Pt(100) [36]	0,1M KOH, $25^\circ\text{C}$	58	-
		0,1M KOH, $45^\circ\text{C}$	112	-
			78	
Oxidación de $\text{H}_2$	Pt Policrist.[37]	0,5M $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $23^\circ\text{C}$ ,	29	$10^{-3}$
	Pt(110) [37]	0,5M $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $30^\circ\text{C}$		$9,8\cdot 10^{-4}$

## 2.3.4 Otras medidas: cruzamiento de hidrógeno y área electroactiva

### 2.3.4.1 Medidas de cruzamiento de hidrógeno (crossover)

Con objeto de detectar el paso de  $\text{H}_2$  desde el ánodo al cátodo de la celda se llevaron a cabo ensayos para cuantificar las pérdidas de rendimiento debidas a este efecto. La oxidación de este hidrógeno en el cátodo da lugar a una corriente ( $i_x$ ) superpuesta y de signo contrario a la corriente de la monocelda ( $i_{\text{cel}}$ ), de forma que la corriente medida experimentalmente,  $i$ , es:

$$i = i_{\text{cel}} - i_x \quad (2.15)$$

El orden de cruzamiento aceptable es de escasos  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , siendo menor a mayor grosor de la membrana polimérica. En caso de ser importante, por ejemplo para bajas demandas de

corriente, este valor debe tenerse en cuenta y corregir los resultados experimentales registrados para realizar un análisis adecuado de los fenómenos asociados a la polarización por activación.

#### 2.3.4.2 Determinación del área de Pt electroactiva

De forma análoga a la determinación del área de Pt expuesta mediante la determinación de la carga de adsorción y desorción de H en electrolito líquido, ya mencionada en 2.1.1, se ha utilizado la técnica de voltametría cíclica aplicada al montaje en monocelda. Las condiciones experimentales utilizadas fueron las mostradas en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Condiciones experimentales para la determinación del área de Pt electroactiva por desorción de H en monocelda

Temperatura	Gas	Caudal (ml·min <sup>-1</sup> )	Presión atm	Temp. Humdf.	v (V·s <sup>-1</sup> )	Límites barrido (V vs NHE)
25 °C	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	30/50	1/1	30/30 °C	0,01, 0,025, 0,050, 0,1	0,05 ÷1

## 2.4 Otras técnicas

En el transcurso de esta tesis se han aplicado técnicas no específicamente electroquímicas de amplio uso en la investigación de nuevos materiales, como son las microscopías electrónicas de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), la espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS), la difracción de rayos X (DRX) o la espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Las principales características de estas técnicas y los principales resultados obtenidos para el desarrollo de esta tesis se describen a continuación.

### 2.4.1 Microscopías: SEM y TEM

Ambas microscopías fueron útiles para caracterizar a distintas escalas los electrodos preparados, así como para determinar las composiciones relativas de Pt y Co.

#### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM de su nomenclatura inglesa) se utilizó para determinar, hasta una resolución de cientos de nanómetros, la morfología de los electrodepuestos, así como para determinar la composición elemental, tanto en sección transversal como en longitudinal, siendo de suma importancia a la hora de determinar los perfiles de concentración de Pt y Co en los electrodos depositados.

El equipo utilizado fue un *Hitachi S-4500*, con una microsonda Kevex y el sistema de captación de imágenes *RONTEC* (Röntgenanalysen – Technik). Este equipo cuenta con un potencial acelerador de electrones entre 1 y 30 keV y tiene una resolución nominal del orden de 4 nm. El sistema de microanálisis EDAX incorporado al microscopio detecta elementos de número atómico superior a 11, con una profundidad de análisis entre 1 y 2  $\mu\text{m}$ . Incluye además un software para el procesado, la digitalización y tratamiento de imágenes. La sensibilidad de la técnica es de 0,5% en zonas de 1  $\mu\text{m}^3$  y la precisión es del 5%.

Algunas de las muestras debieron ser recubiertas con una capa de Au mediante evaporación con el objeto de convertir en conductor el sustrato o mejorar el contacto con el portamuestras. Los electrodos se analizaron tras su preparación sin tratamiento posterior. Las bajas cantidades, tanto de Pt, como de Co presentes en las muestras, dificultaron la cuantificación exacta mediante EDAX de las proporciones relativas de ambos elementos.

### **Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM de su nomenclatura inglesa) se utilizó para obtener información acerca de la distribución de las partículas o agregados de platino y Pt Co, así como el tamaño de las mismas y la composición química del material estudiado. La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que permite tanto la caracterización microestructural mediante imágenes de alta resolución, como la obtención de información química y cristalográfica de regiones submicrométricas de una muestra [38].

El equipo utilizado fue un *JEOL*, modelo JEM 2010F, que opera a voltajes de hasta 200 kV. La fuente de electrones es un filamento de  $\text{LaB}_6$ , que junto con todo el sistema de lentes y de fotografía se encuentra en una cámara de vacío donde se alcanza  $10^{-8}$  Torr de presión. La resolución en imagen es del orden de 0,25 nm, pudiéndose alcanzar aumentos hasta 1,2 millones. Además, el microscopio tiene incorporado un detector de rayos X, con ventana ultra fina que permite la detección de elementos ligeros.

La preparación de las muestras para el análisis mediante TEM se llevó a cabo mediante la inmersión del electrodo en isopropanol y posterior desprendimiento por ultrasonidos de la capa de negro de carbón sobre la que se había depositado la capa catalítica (electrodos de negro de carbón y de tela de carbón). A continuación, una gota de la dispersión resultante se depositó sobre una rejilla de Cu recubierta con celulosa.

### **2.4.2 Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS)**

La Espectroscopía Fotoeléctrica de Rayos X (XPS de su nomenclatura inglesa) fue de utilidad para conocer la composición química de los electrodepositos en superficie y para determinar el

cambio producido por los procesos de activación al que fueron sometidos los electrodos preparados sobre capas difusoras de gases para su ensayo en monocelda.

La espectroscopía *ESCA* (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), conocida también como XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), se basa en la medida de las energías de enlace de los fotoelectrones emitidos por una muestra cuando es irradiada con una fuente de rayos X, dado que dicha energía es característica de cada elemento y de su estado de oxidación, lo que hace posible la detección de todos los elementos, excepto el hidrógeno y el helio [38]. Aunque los rayos X y los electrones penetran en el sólido, el recorrido libre medio para el escape de un electrón con energía 100-1500 eV es típicamente de 2 nm. Por tanto, la información obtenida en el espectro proviene de una región eminentemente superficial. Es una técnica, por lo tanto, capaz de detectar impurezas asociadas a la adsorción de contaminantes presentes en la atmósfera, como el CO.

El equipo utilizado ha sido un espectrómetro *PHI 5400*. Sus componentes principales son una fuente de rayos X con ánodos de aluminio y magnesio, un sistema de lentes, un analizador hemisférico y un cañón de iones que facilita el análisis elemental en profundidad asistido por decapado iónico (*sputtering*). Todos estos componentes están situados en una cámara de vacío de  $10^{-10}$  Torr. Los espectros fueron calibrados mediante el ajuste a la energía de enlace C1s ( $E_B = 284,8$  eV). La obtención de los porcentajes atómicos se llevó a cabo a partir del área bajo la curva obtenida tras suavizado y extracción del fondo utilizando el método modificado de Shirley y ajustando la curva experimental a una lorentziana - gaussiana de proporción variable.

Las muestras fueron sometidas a varios ángulos de incidencia, 20°, 45° y 70°. Menores ángulos poseen una menor capacidad de penetración en el sustrato (*angle resolved XPS*), [38], por lo que permiten el análisis superficial de la muestra. Por el contrario, mayores ángulos aseguran una menor influencia de las capas más externas en el resultado final del análisis. Esta última posibilidad es conveniente para eliminar la influencia del carbón adventicio, adsorbido en la superficie de la muestra por el hecho de estar en contacto con el ambiente. Se han analizado muestras correspondientes a electrodos de negro de carbón sobre Au y sobre capas difusoras de gases, ver 2.2.3, sin preparación posterior sobre los depósitos. Con objeto de obtener información sobre la distribución de depósitos en profundidad, se sometieron las muestras a decapados sucesivos mediante bombardeo con  $\text{Ar}^+$  tras sendos análisis, con un tiempo de decapado máximo de 45 min. La velocidad de decapado medida sobre una muestra patrón de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  fue de  $6 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

### 2.4.3 Difracción de rayos X (DRX)

Se utilizó para determinar estructuras cristalinas en los depósitos, así como para calcular el tamaño de grano, mediante la ecuación de Scherrer, y la composición de los mismos, mediante la Regla de Vegard en los electrodos de negro de carbón sobre Au [39]

La difracción de rayos X permite la identificación y caracterización de sustancias químicas con grado de cristalización adecuado, mediante comparación de los parámetros deducidos a partir de los difractogramas obtenidos para las muestras con los de las bases de datos internacionales (*Powder Diffraction File 2002* y *International Center for Diffraction Data (ICDD)*), que contienen la información correspondiente a las fases puras. Las medidas de difracción de Rayos X se han llevado a cabo en un equipo *PHILIPS "X" Pert-MPD*. Los datos se tomaron en un rango  $2\theta$  variable según la muestra a tratar, con un paso de  $0,02^\circ$ , un tiempo de paso de 2s y una longitud de onda ( $\lambda$ ) de  $1,5406 \text{ \AA}$  (Cu ka). El análisis de las muestras para los electrodos con base de carbono vítreo no requirió de preparación previa, mientras que para los electrodos cuyo sustrato fue negro de carbón se requirió un proceso similar al requerido para la preparación de muestras para TEM. El sustrato sobre el que se depositó la muestra (fondo de muestra) fue una pastilla de silicio amorfo, que aseguró una nula interacción de la señal del soporte con la de la muestra. Las bajas cantidades depositadas de Pt y Co resultaron en difractogramas con un elevado cociente ruido/señal.

### 2.4.4 Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

Esta técnica se ha utilizado para la determinación cuantitativa de Pt y Co en los electrodos preparados sobre capa difusora de gases destinados a su ensayo en monocelda.

La espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma [38].

Durante el proceso de desexcitación de los átomos neutros e iones en el interior de un plasma se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del UV-visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad. La selección de la longitud de onda permite determinar el metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida proporciona la información para su cuantificación.

Para la medición en electrodos de Pt y Pt-Co electrodepositados se procede a la disolución de los mismos con  $\text{HNO}_3$  y/o agua regia.

## Referencias bibliográficas

---

- 1 WOODS. R. Chemisorption at Electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 9,1974, pp: 27-42.
- 2 Real Surface Area Measurements in Electrochemistry, documento de la IUPAC, TRASATTI, S., PETRII, O.A., (Editores), publicado en el *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 332, 1992, pp:353-376
- 3 ADZIC, R., Recent advances in the kinetics of oxygen reduction, en *Electrocatalysis*, Lipkowski, J., Ross, P. (Editores), Wiley-VCH, 1998, pp: 197.
- 4 ROSS, P., Hydrogen adsorption at metal surfaces, en *Electrocatalysis*, Lipkowski, J., Ross, P. (Editores), Wiley-VCH, 1998, pp: 27.
- 5 MARKOVIC, N.M., GASTEIGER, H.A. AND ROSS JR., P.N., Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Sulfuric Acid Solution: Rotating Ring - Pt(hkl) Disk Studies', *Journal of Physical Chemistry*, 99, 1995, pp:3411-3425
- 6 VIELSTICH. W., Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol 2, Wiley, Chichester, Reino Unido, 2003, pp:153-161
- 7 BARD A.J., FAULKNER. L., *Electrochemical Methods*, J.Wiley&Sons, Nueva York, 1980.
- 8 BAGOTSKY, V.S. AND VASSILYEV, Y.B., Mechanism of Electro-Oxidation of Methanol on the Platinum Electrode, *Electrochimica Acta*, 1967, 12, pp:1323-1340
- 9 PAULUS, U.A., VEZIRIDIS, Z., SCHNYDER, B., KUHNKE, M., SCHERER, G.G., WOKAUN, A., [Fundamental investigation of catalyst utilization at the electrode/solid polymer electrolyte interface: Part I. Development of a model system](#), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 541, 2003, pp: 77-91
- 10 KANGASNIEMI, K.H., CONDIT, D.A., JARVI, T.D. Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions. *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (4), 2004, pp: E125-E132
- 11 PLESKOV, Y.V., FILINOVSKII, V.Y., The Rotating Disc Electrode, 1ª Edición, Consultants Bureau, Nueva York, 1976
- 12 BUCK, N., RICHARD P, Piezoelectric chemical (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 76, No. 6, 2004, pp. 1139–1160
- 13 KANAZAWA, K.K., GORDON J. G., Frequency of a Quartz Microbalance in contact with Liquid, *Analytical Chemistry*, 175, 1985, pp: 99-105
- 14 SAUERBREY G., Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung *Zeitschrift für Physik*, 155, 1959, pp: 206-213
- 15 LU C, LEWIS, O., Investigation of film-thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load, *Journal of Applied Physics*, 43, 1972, pp:4385-4410.
- 16 GILEADI, E. TSIONSKY, V. Studies of Electroplating using an EQCM. Copper and silver on gold. *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2), 2000, pp: 567-574
- 17 STALNIONIS, G., TAMASAUSKAITE-TAMASIUNAITE, L., PAUTIENIENE, V., JUYS. Z. CO electrooxidation on a polycrystalline Pt electrode: a wall jet EQCM study. *Journal of Electroanalytical chemistry* 590, 2006, pp:198-206
- 18 JEFFREY, C. A. ,STORE, W.M. , HARRINGTON. D.A. . Electrochemical quartz-crystal microbalance study of silver and copper electrodeposition on base and iodine-covered platinum electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 569, 2004, pp: 61-70



- 
- 19 GIMENEZ, D., GARCÍA-JAREÑO, J.J. , VICENTE. F. Materiales y Procesos Electródicos (I), 2002, pp:65-84 .
- 20 CHAPARRO, A.M., MUELLER, N., ATIENZA, C., DAZA, L., Study of electrochemical instabilities of PEMFC electrodes in aqueous solution by means of membrane inlet mass spectrometry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 591, 2006, pp: 69-73
- 21 FLOATE, S. HYDE, M., COMPTON, R.G., Electrochemical and AFM studies of the electrodeposition of cobalt on glassy carbon: an analysis of the effect of ultrasound, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 523, 2002, pp:49–63
- 22 BARRERA, E., L PALOMAR M., BATINA, N., GONZÁLEZ.I., Formation Mechanisms and Characterization of Black and White Cobalt Electrodeposition onto Stainless Steel. *Journal of The Electrochemical Society*, 147, 2000, pp: 1787-1796.
- 23 Cobalt monography. Brussels, Belgium, Centre d'information du cobalt, 1960:
- 24 YOUNG, M., ROLAND, S. Cobalt: its Chemistry, Metallurgy, and Uses. Nueva York, Reinhold Publishing Corporation, 1960.
- 25 MOTOYAMA M., FUKUNAKA, Y., SAKKA, T., OGATA. Y. H., Effect of Surface pH on Electrodeposited Ni Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (7), 2006, pp: C502-C508.
- 26 MALLET, J.J., SVEDBERG, E.B., SAYAN, S., SHAPIRO, A.J., WILUNSKI, L., MADEY, T.E., CHEN, P.J., EGELHOFF, W.F., MOFFAT, T.P., Compositional control in electrodeposited CoPt1-x films, *Electrochemical and Solid State Letters*, 8, (1), 2005, pp: C15-C18
- 27 UHLEMANN, M. KRAUSE, A. GEBERT. A. Effect of a Magnetic Field on the Local pH Value in front of the Electrode Surface during Electrodeposition of Co, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 57, 2005, pp:19–24
- 28 PATTANAIK, G. ZANGARI, G., Morphology and Magnetic Properties of Co-rich Co-Pt Thin Films Electrodeposited on Cr Seed Layers. *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (1), 2006, pp :C6-C10
- 29 WANG, F., HOSOI, K., DOI, S., OKAMOTO, N., KUZUSHIMA, T., TOTSUKA, T., WATANABE. T. Nanostructures L1o Co-Pt thin films by an electrodeposition process. *Electrochemistry Communications* 6, 2004, pp:1149-1152.
30. CHAPARRO A.M., GALLARDO, B., FOLGADO, M.A., MARTIN A.J., DAZA L. PEMFC electrode preparation by electrospray: Optimization of catalyst load and ionomer content, *Catalysis Today* 14,2009,pp:237–241
- 31 Günther Scherer, Paul Scherrer Institut, Suiza. Comunicación personal.
- 32 KOCHA, S.S. HandBook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications. VIELSTICH, W., GASTEIGER, H. A., LAMM, A. (Editores). Vol 3, John Wiley & Sons, 2003.
- 33 EIKERLING, M., KORNYSHEV, A.A. Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 453, 1998, pp: 89-106
- 34 NEYERLIN, K.C., GU, W., JORNE, J., CLARK, A., GASTEIGER, H.A., Cathode Catalyst Utilization for the ORR in a PEMFC. Anlaytical Model and Experimental Validation. *Journal of The Electrochemical Society*, 154, Vol 2, 2007, pp: B279-B287
- 35 THOMPSETT, D., HandBook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications. VIELSTICH, W., GASTEIGER, H. A., LAMM, A. (Editores). Vol 2. John Wiley & Sons, 2003. pp:538-565

- 
- 36 ROSS JR. P.N., HandBook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications. VIELSTICH, W., GASTEIGER, H. A., LAMM, A. (Editores). Vol 2. John Wiley & Sons, 2003. pp: 465-481
- 37 LASIA, A., HandBook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications. VIELSTICH, W., GASTEIGER, H. A., LAMM, A. (Editores). Vol 2. John Wiley & Sons, 2003. pp: 416-440
- 38 Técnicas de análisis y caracterización de materiales. FARALDOS M.Y GOBERNA C. (Editores). Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2002.
- 39 CULLITY B.D., Elements of X-Ray Diffraction. COHEN M. (Editor), Addison-Wesley, 1978.

### 3 Resultados

En el capítulo de Resultados se describen los principales datos obtenidos de los experimentos durante la fase experimental de la tesis. Se ha dividido en tres grandes apartados, 3.1, 3.2 y 3.3. El apartado 3.1 recoge los principales resultados obtenidos en el estudio de los aspectos básicos del electrodeposición de Co, Pt y Pt-Co sobre los distintos sustratos analizados y en diversas condiciones experimentales. De estos resultados se extrajeron condiciones experimentales adecuadas para la preparación de electrodos sobre tela difusora de gases, proceso descrito en 3.2. Por último, en el apartado 3.3 se recogen los experimentos llevados a cabo en monocelda como ensayo del funcionamiento de dichos electrodos.

#### 3.1 Electrodeposición de Pt, Co y Pt-Co

A continuación se describen los principales resultados del electrodeposición de Pt y Co sobre diversos sustratos de interés, apartado 2.2.3, principalmente Au y carbono en dos formas distintas, vítreo y negro de carbón. Se comienza con un estudio fundamental de los procesos de electrodeposición de Pt y aleaciones de Pt y Co sobre sustrato de Au ("sustrato ideal"), utilizando principalmente la balanza electroquímica de cristal de cuarzo (BECC) (apartados 3.1.1 a 3.1.3). Se presenta un estudio análogo con BECC sobre negro de carbón, aunque, debido a la dificultad de alcanzar condiciones resonantes estables en la balanza, sólo se muestran algunos resultados de interés. A partir de este estudio fundamental, se tomaron condiciones de partida para el electrodeposición de Pt y Pt-Co sobre carbono vítreo y negro de carbón. El electrodeposición sobre carbono vítreo (apartado 3.1.4) permitió llevar a cabo el análisis de la actividad electrocatalítica de Pt y codeposición Pt-Co por medido de electrodo rotatorio de disco (ERD) (apartado 3.1.6). Además, se presentan los resultados de caracterización de los electrodepositos de Pt y aleación Pt-Co ( $Pt_3Co$ ) sobre los distintos sustratos por medio de técnicas como DRX, XPS, SEM, TEM (apartado 3.1.5).

La determinación de los rangos de potenciales en los cuales se puede producir el electrodeposición de una sustancia no es, salvo casos sencillos ya tabulados, sencillo, pues intervienen variables como la temperatura, concentraciones de los reactivos, sobrepotencial, etc. Esta dificultad se agudiza en el caso de aleaciones, ya que, a pesar de trabajos que dieron una cierta pauta [1], no es posible, en general, derivar el comportamiento del codeposición de dos iones a partir de propiedades de los elementos simples, ni tampoco de los comportamientos por separado de cada uno de ellos [2]. Se ha utilizado en este estudio la técnica de Balanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (BECC) para determinar los intervalos de potencial en los que se produce depósito de Pt o codeposición de Pt-Co. Se aspira a conocer los procesos fundamentales, en los baños utilizados, como guía de posteriores experimentos sobre otros sustratos de interés práctico, aunque teniendo en cuenta que dichos procesos podrían cambiar con el sustrato final utilizado. Los ensayos se realizaron sobre un sustrato de Au sin pulir,

considerado como el más sencillo dentro de los sustratos analizados en esta tesis, así como sobre negro de carbón. A partir de los resultados obtenidos se sintetizaron electrocatalizadores en sustratos de tela de carbón para su ensayo en monocelda. Se ensayaron disoluciones ácidas, basadas en ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) y básicas, basadas en amoníaco ( $\text{NH}_3$ ). Las técnicas seleccionadas de electrodeposición fueron la voltametría cíclica y la aplicación de trenes de pulsos de potencial simples.

### 3.1.1 Electrodeposición de Pt y Co sobre sustrato de Au

Se muestran a continuación los resultados de las experiencias sobre electrodos de Au sin pulir para el electrodeposición de Pt y Co, en dos tipos de disolución: ácida y básica.

Los depósitos se realizaron por medio de voltametría cíclica (VC) con registro simultáneo de la señal de intensidad y del cambio de frecuencia de resonancia del cristal. Se calculó el valor de la *función equivalente* (Ver 2.1.3) punto a punto en los barridos anódico y catódico a partir de dichos registros.

#### 3.1.1.1 Ensayos en disolución ácida

A continuación se representan, para el depósito de Co (Figura 3.1.a) y Pt (Figura 3.1.c) las señales de intensidad registradas durante la VC de electrodeposición. A partir de las mismas se calculó el valor punto a punto de la *función equivalente* (Figura 3.1.b y d respectivamente). Ver apartado 2.1.3.2 para la descripción de la *función equivalente*.

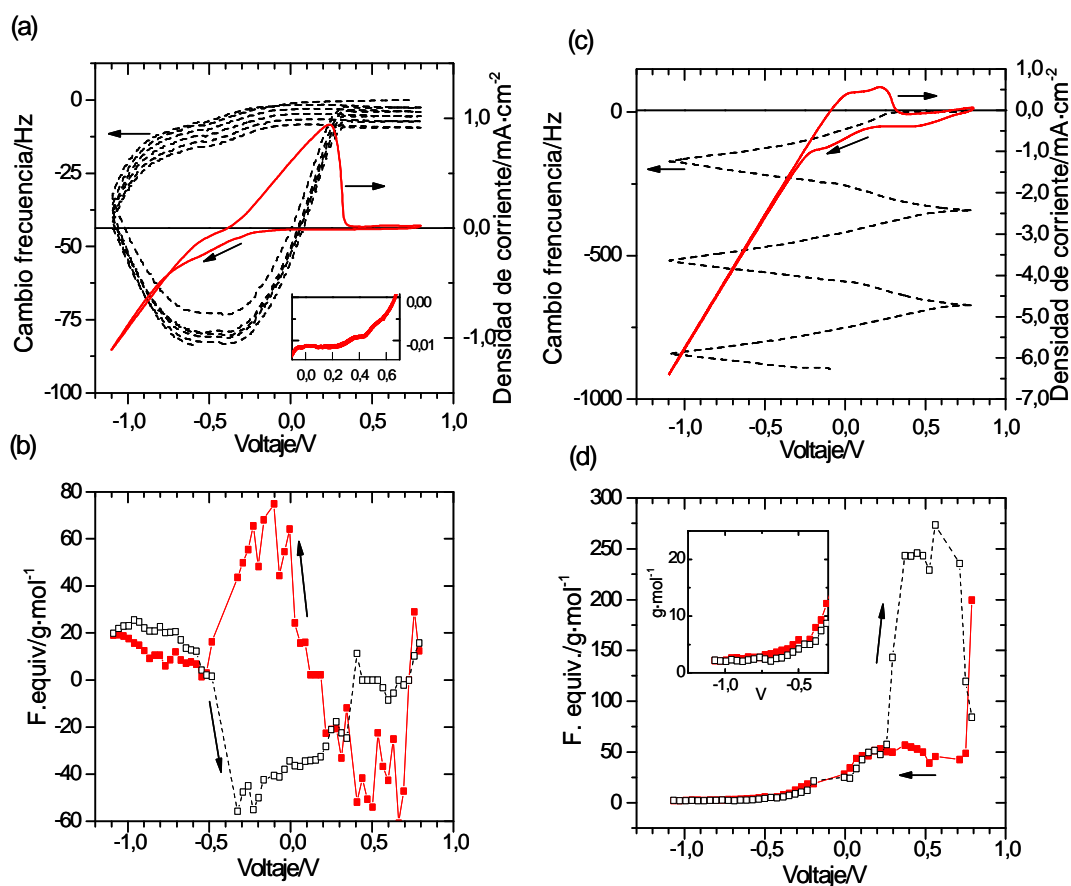


Figura 3.1 (a, c) Densidad de corriente y cambio en la frecuencia de resonancia de BECC. (b, d) *Función equivalente* ( $F \cdot dm/dQ$ ), calculada a partir de los datos en (a) y (c), respectivamente (apartado 2.1.3.2). (a, b); Disolución  $H_3BO_3$  (0,2M) y  $CoSO_4$  (10 mM) (c, d) Disolución  $H_3BO_3$  (0,2M) y  $H_2PtCl_6$  (1mM). Otras condiciones: voltametrías cíclicas sobre sustrato de Au, a  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  y temperatura ambiente.

Para el depósito de Co (Figura 3.1.a y b), los datos combinados de corriente y *función equivalente* dan información acerca de los procesos que tienen lugar. Así, durante el barrido catódico se observa a potenciales más positivos ( $0,6 > V > 0,0$ ) un fenómeno de electrodisolución (equivalente  $< 0$ ) que atribuimos a la reducción de los óxidos de Au (ver detalle en la figura). En este rango la función no presenta un valor claramente definido, probablemente debido a la baja densidad de corriente y los pequeños cambios en la frecuencia registrada, que disminuyen la relación señal ruido. A potenciales más negativos aumenta la corriente catódica de forma simultánea a una clara disminución de frecuencia. Este efecto se acentúa en la curva de cambio de frecuencia para potenciales por debajo de  $-0,8 \text{ V}$ . El aumento en la *función equivalente* (Figura 3.1.b) hasta los  $60\text{--}70 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  a partir de  $0,0 \text{ V}$  indica el depósito de Co (*underpotential deposition* o depósito “bajopotencial”), como se explicará con más detalle en la discusión de resultados (apartado 4.1.2). Finalmente, el descenso final, a potenciales inferiores a  $-0,3 \text{ V}$  se debe a la evolución del  $H_2$  en paralelo con el depósito de Pt. Durante el barrido anódico la tendencia comentada continúa hasta los  $-0,6 \text{ V}$  aproximadamente, cuando el aumento de masa sobre el electrodo se detiene y la *función*

*equivalente* cambia de forma brusca su valor hacia valores negativos en torno a  $-40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , indicando la disolución cuantitativa del Co depositado.

Con objeto de comprobar la influencia del oxígeno disuelto en el depósito de Co, que pudiera dar lugar a la formación de óxidos en el depósito, se llevó a cabo un ensayo en disolución saturada de oxígeno. Se muestran los resultados en la Figura 3.2.

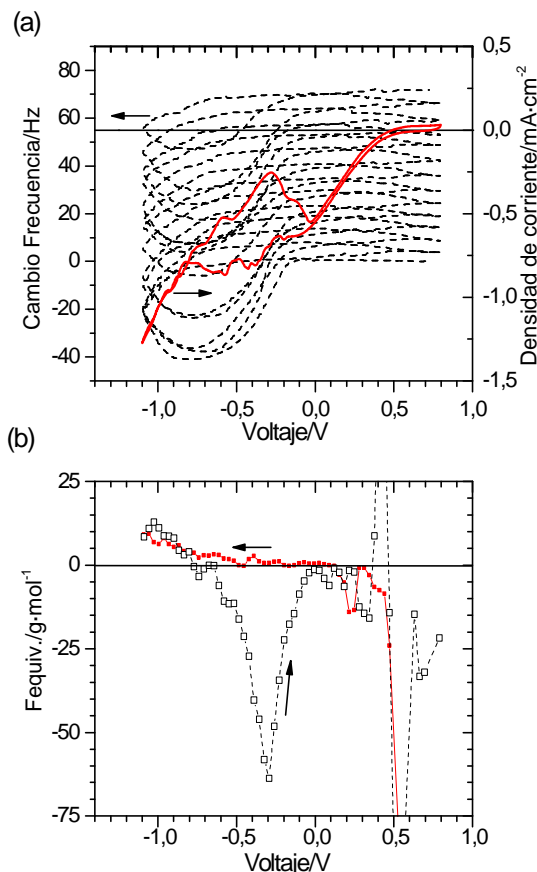


Figura 3.2. (a) Densidad de corriente y cambio en la frecuencia de resonancia de BECC. (b) *Función equivalente* ( $F\cdot dm/dQ$ ), calculada a partir de los datos en (a), respectivamente (apartado 2.1.3.2). Disolución:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,2M) y  $\text{CoSO}_4$  (10 mM). Otras condiciones: voltametrías cíclicas sobre sustrato de Au, a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y temperatura ambiente. Disolución saturada de  $\text{O}_2$ .

Se aprecia ahora un incremento neto de masa sobre el electrodo al término de cada ciclo, mayor que en el caso anódico, así como una corriente neta catódica superpuesta a la señal ya mencionada para potenciales menores de 0,4 V, debida a la reducción de  $\text{O}_2$  disuelto. Esta corriente hace que la *función equivalente* calculada tenga un comportamiento distinto al caso anódico.

El comportamiento observado para el depósito de Pt es quizás más sencillo que en el caso del Co. En la Figura 3.1.c y d se aprecia un depósito neto, aproximadamente constante, en cada ciclo, así como un valor de la *función equivalente* cercano al del equivalente electroquímico del Pt ( $49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). A potenciales menores a 0,2 V, se observa además un aumento de la

intensidad registrada y una bajada de la *función equivalente* paralela, que se explicarán en la discusión (apartado 4.1.3.2)

### 3.1.1.2 Ensayos en disolución básica

Se ensayaron condiciones de electrodeposición distintas para el Pt y el Co mediante la adición de amoníaco a la disolución ácida. Se persigue aumentar el pH en las inmediaciones del electrodo para retrasar el comienzo de la evolución de  $H_2$ . El desplazamiento del desprendimiento de  $H_2$  a potenciales más negativos durante el electrodeposición puede influir en la mejora de la eficiencia faradaica, así como en la morfología del depósito. Se observó que el depósito de Pt quedaba muy dificultado en disolución básica, no registrándose ningún depósito en el rango de potenciales ensayado. Por su parte, el depósito de Co se muestra en la Figura 3.3.

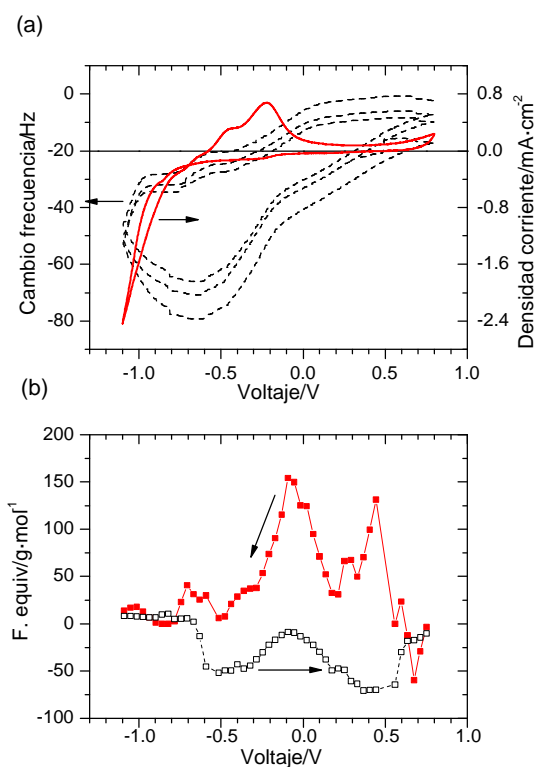


Figura 3.3. (a) Densidad de corriente y cambio en la frecuencia de resonancia de BECC. (b) *Función equivalente* ( $F \cdot dm/dQ$ ), calculada a partir de los datos en (a), respectivamente (apartado 2.1.3.2) Disolución:  $H_3BO_3$  (0,2M) y  $CoSO_4$  (10 mM) y  $NH_3$  (1 M). Otras condiciones: voltametrías cíclicas sobre sustrato de Au, a  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  y temperatura ambiente.

Las señales de intensidad de corriente y de cambio de frecuencia de resonancia muestran características similares a las encontradas en disolución ácida, (Figura 3.1), observándose electrodeposición a potenciales negativos de 0,5 V. En el medio básico, se observan por otro lado dos picos en la corriente de oxidación de Co electrodepositado, a -0,2 y -0,5 V respectivamente, asociados a distinto valor de la *función equivalente*. La *función equivalente* alcanza valores más extremos que durante el depósito en vía ácida.

### 3.1.2 Electrodepósito de la aleación Pt-Co sobre sustrato de Au

De acuerdo a consideraciones termodinámicas [1] el codepósito de aleaciones o compuestos (de fórmula genérica  $M_rN_s$ ) puede darse a potenciales más positivos respecto del metal menos noble (M). Es condición necesaria para que se produzca el electrodepósito que la actividad del ión menos noble sea mucho mayor que la del más noble cerca del electrodo. Por otra parte, la formación de la aleación puede darse a potenciales más positivos que el del metal más noble (N) siempre y cuando la diferencia entre sus potenciales estándar de reducción sea mayor que el parámetro  $DG/mrF$ , donde  $DG$  representa la energía libre de formación de la aleación,  $m$  es el número de electrones intercambiados por M,  $r$  el coeficiente estequiométrico de M y  $F$  la constante de Faraday. Según lo anterior, si se considera la aleación  $Pt_3Co$ , entonces  $M=Co$ ;  $N=Pt$ ;  $m=2$ ;  $r=1$ . El codepósito de Pt-Co se llevó a cabo en disolución con presencia de los precursores  $H_2PtCl_6$  y  $CoSO_4$ . En el apartado de la Discusión 4.1.1 se discute lo anterior con mayor detalle.

Las consideraciones termodinámicas no tienen en cuenta factores como el sobrepotencial de depósito del sustrato, reacciones paralelas como la evolución del  $H_2$  o la influencia de otros iones disueltos que pueden interactuar con los iones en estudio. Es el objetivo principal de estos experimentos determinar las condiciones de electrodepósito en las cuales el codepósito, y/o la formación de una aleación de Pt y Co son posibles.

Siguiendo el mismo esquema mostrado para los depósitos de Pt y Co, se utilizaron disoluciones ácidas y básicas para la síntesis en los experimentos descritos a continuación.

#### 3.1.2.1 Ensayos en disolución ácida

Se ensayaron distintas condiciones de electrodepósito. La concentración de Co en particular, siendo el elemento menos noble, es determinante para la formación de aleación por lo esbozado en la introducción de este apartado. En las Figura 3.4.a y c se pueden observar las curvas de intensidad y cambio de frecuencia registradas así como el cálculo de la *función equivalente* para dos concentraciones: 10 mM y 0,1 M, respectivamente.



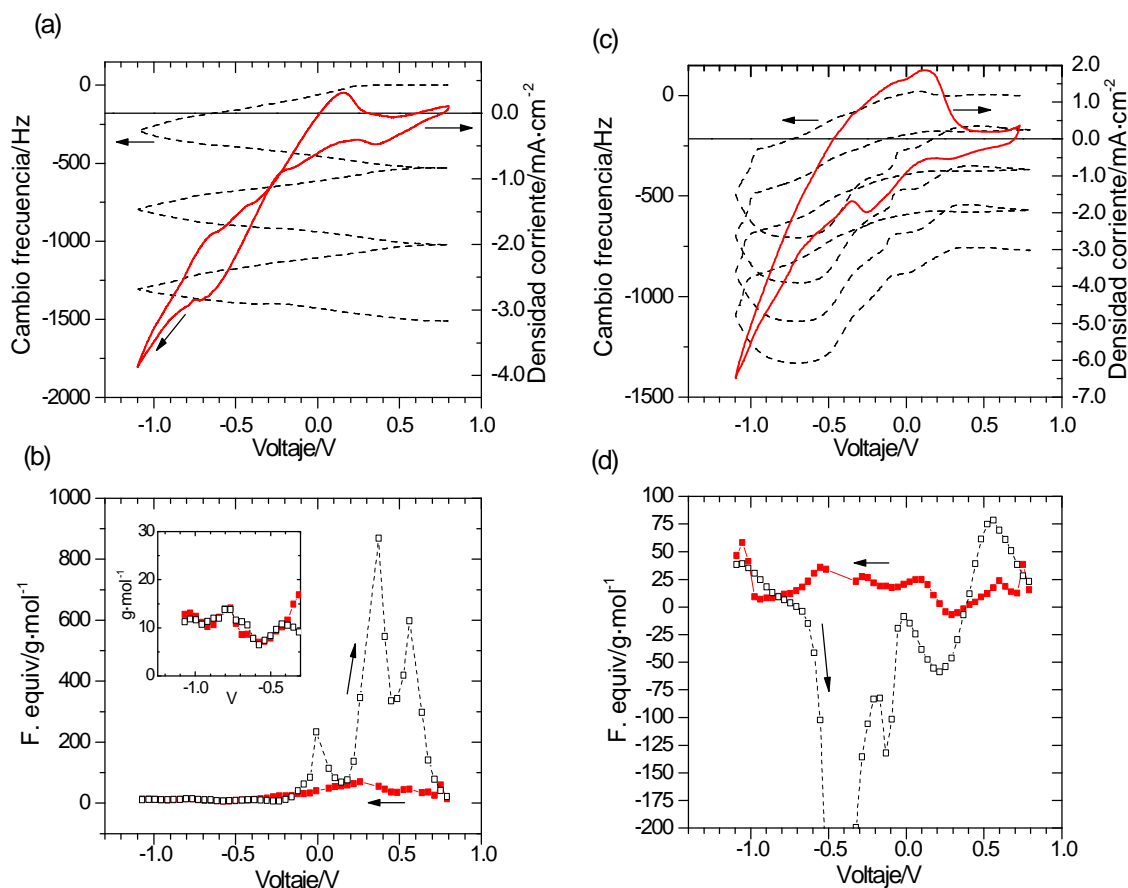


Figura 3.4 (a, c) Densidad de corriente y cambio en la frecuencia de resonancia de BECC. (b, d) *Función equivalente* ( $F \cdot dm/dQ$ ), calculada a partir de los datos en (a) y (c), respectivamente (apartado 2.1.3.2). (a, b) Disolución  $H_3BO_3$  (0,2M),  $H_2PtCl_6$  (1mM) y  $CoSO_4$  (10 mM); (c, d) Disolución  $H_3BO_3$  (0,2M)  $H_2PtCl_6$  (1mM) y  $CoSO_4$  (0,1 M). Otras condiciones: voltametrías cíclicas sobre sustrato de Au, a  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  y temperatura ambiente.

A baja concentración de Co (Figura 3.4.a y.b), se observa un comportamiento similar al observado en el electrodeposición sin Co (Figura 3.1.c y d), aunque con una histéresis más pronunciada en la intensidad de corriente. La señal de BECC muestra un aumento neto de masa sobre la superficie del electrodo siguiendo también un patrón similar, así como la *función equivalente* calculada (Figura 3.4.b), aunque presenta un cierto aumento a los potenciales más catódicos, no recogida en el experimento sin Co (detalle en la Figura 3.1.b).

Al aumentar la concentración de sal de Co el resultado difiere del anterior. La intensidad de corriente muestra un pico anódico debido a disolución de parte del Co electrodepositado en el barrido catódico. Hay un aumento neto de masa tras cada ciclo indicativo de formación de electrodeposición. La curva de la *función equivalente* incluye un rango de potenciales en el barrido catódico, entre 0,2 y -0,6 V, donde su valor es estable entre 25 y  $35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Posteriormente decrece para volver a subir hacia el extremo catódico. El comportamiento durante el barrido anódico es complejo, con intensas oscilaciones, donde probablemente se superponen la oxidación del Co metálico depositado y el depósito de Pt. Estos resultados se discutirán con más detalle en el apartado 4.1.3.2 de la Discusión de resultados de esta tesis.

### 3.1.2.2 Ensayos en disolución básica

En la Figura 3.5 se muestran resultados de electrodeposición en disolución básica  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,2M),  $\text{CoSO}_4$  (10 mM),  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (1mM) y  $\text{NH}_3$  (1 M). Se aprecian características similares en el depósito en medio básico de Co (Figura 3.3) y el codepósito de Pt-Co (Figura 3.5). Sin embargo, el depósito en presencia de la sal de Pt parece retardado a potenciales más catódicos, hasta  $-1\text{V}$ . Durante este rango, la *función equivalente* va aumentando su valor, con grandes oscilaciones entre  $0,5\text{ V}$  y  $-0,3\text{V}$ , probablemente debido a las bajas densidades de corriente registradas que afectan a la precisión del cálculo de la función (ver 2.1.3.2). La presencia del doble pico de oxidación junto con el cambio a valores negativos de la *función equivalente* reflejan un proceso de eliminación de Co sobre la superficie. Se aprecia asimismo un leve aumento neto de masa tras cada ciclo, atribuible a depósitos permanentes sobre la superficie del electrodo.

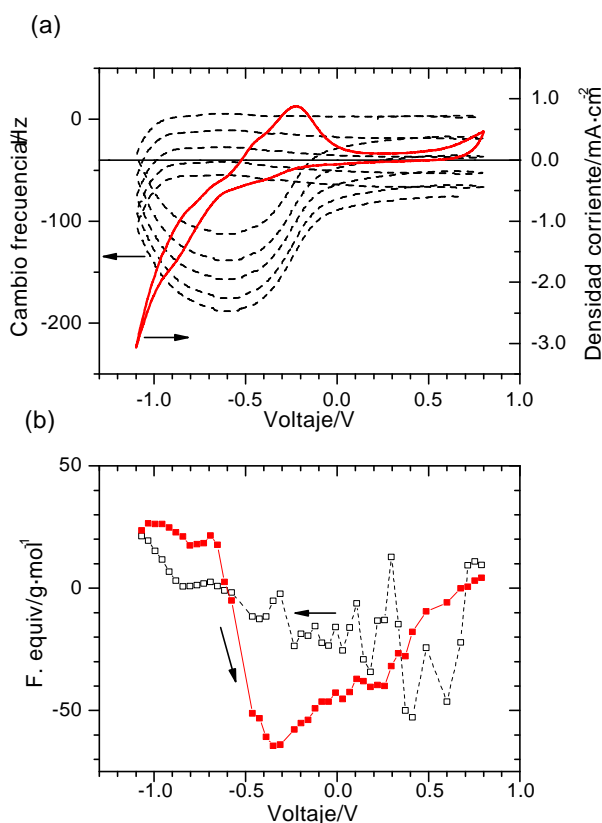


Figura 3.5 (a) Densidad de corriente y cambio en la frecuencia de resonancia de BECC. (b) *Función equivalente* ( $F \cdot dm/dQ$ ), calculada a partir de los datos en (a), respectivamente (apartado 2.1.3.2). Disolución:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,2M) y  $\text{CoSO}_4$  (10 mM)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (1mM) y  $\text{NH}_3$  (1 M). Otras condiciones: voltametrías cíclicas sobre sustrato de Au, a  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y temperatura ambiente.

### 3.1.3 Resultados sobre sustrato de Au recubierto de negro de carbón.

Con objeto de hacer un estudio fundamental con BECC del electrodeposición de Pt, Co y Pt-Co en condiciones similares a las del electrodo de una pila PEMFC, se llevaron a cabo medidas con sustrato de Au recubierto de negro de carbón. El depósito de negro de carbón recubre el sustrato por completo, de forma que este último queda fuera del contacto con el electrolito.

Por otro lado, y como se explica en la sección experimental, la aplicación de la BECC a este tipo de electrodo implica nuevas condiciones que pueden afectar a postulados básicos de la técnica. Por ejemplo, la alta rugosidad y porosidad de la superficie bajo resonancia pueden desviar el comportamiento lineal predicho entre cambio de masa y de frecuencia, ecuación (2.7). Para negro de carbón, la elevada porosidad (= área expuesta) puede hacer que la masa total vibrante sea mayor que la aceptada como límite frente a la masa del electrodo sin depositar (2%). Un cálculo aproximado de la masa vibrante apoya esta hipótesis: en nuestro caso, el espesor de la película de Au vibrante es de 1  $\mu\text{m}$  aproximadamente, ver Figura 2.13. Dado que la densidad del Au es de  $19,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , la masa vibrante original es de  $1,93 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , por lo que las condiciones de proporcionalidad entre cambio de masa y frecuencia de vibración se mantendrían hasta la adición de unos  $0,04 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  adicionales. Se considera un valor de porosidad conservador, del 25%, de poros superiores a  $0,04 \mu\text{m}$  (hidrofílicos) [3, 4], para la película depositada (negro de carbón con 13% de Nafion®). La profundidad de penetración del electrolito se estima en unos 4  $\mu\text{m}$  sobre los 7 que conforman la película (ver 3.1.5.1). Si se desprecia el peso del negro de carbón añadido y se considera que los poros se encuentran rellenos con electrolito (aproximadamente  $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), que vibra solidariamente con el sustrato, la masa añadida sería de  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , superior al límite admitido, aún sin considerar la masa vibrante del sólido formado por el negro de carbón más el Nafion®. Es por ello altamente probable que la ecuación (2.7) no sea válida en las condiciones experimentales descritas. Además existen dificultades experimentales para la sintonización de nuestro modelo de BECC, con electrodo recubierto de negro de carbón, posiblemente también debido a su porosidad, lo que da lugar a un aumento del ruido en la señal. Este es otro motivo que resta exactitud al cálculo de la *función equivalente*. Como consecuencia de ello, los ensayos realizados sobre estos sustratos presentaron poca reproducibilidad y tienen un valor cualitativo.

#### 3.1.3.1 Electrodeposición mediante voltametría cíclica

En los experimentos realizados se mantuvieron las mismas condiciones de depósito ya descritas sobre Au en disolución ácida. El límite anódico de barrido se aumentó hasta los 1,1 V. La Figura 3.6 muestra el registro de intensidad de corriente y cambio en la frecuencia de resonancia de un electrodo en electrolito inerte,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,2M. El cambio en la frecuencia de resonancia es menor de 100 Hz dentro de cada ciclo, un orden de magnitud menor que los

registrados en los experimentos con depósito, Figura 3.4 como ejemplo. Dicha variación puede ser asignada a la diferencia de carácter hidrofílico del electrodo debido al diferente estado de oxidación del carbono superficial al ser sometido a distintos potenciales, lo que provocaría la entrada y salida de electrolito de su superficie y por lo tanto un cambio en la masa resonante.

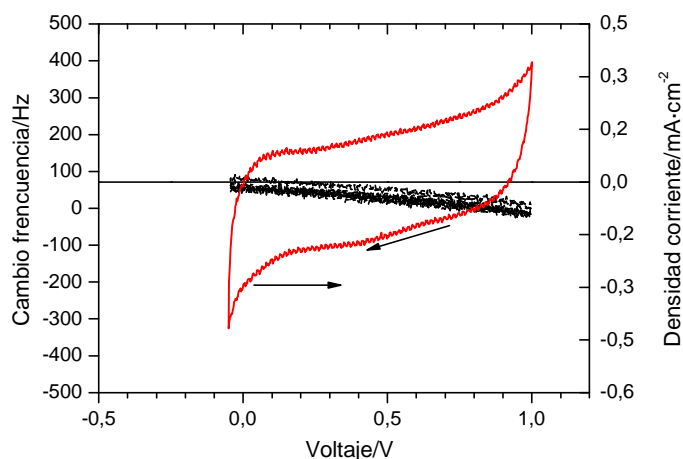


Figura 3.6. Densidad de corriente y cambio en la frecuencia de resonancia de BECC sobre un electrodo de negro de carbón. Disolución:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,2M). Otras condiciones: voltametrías cíclicas sobre sustrato de Au, a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y temperatura ambiente.

La Figura 3.7 muestra el resultado del depósito mediante VC de Pt sobre negro de carbón.

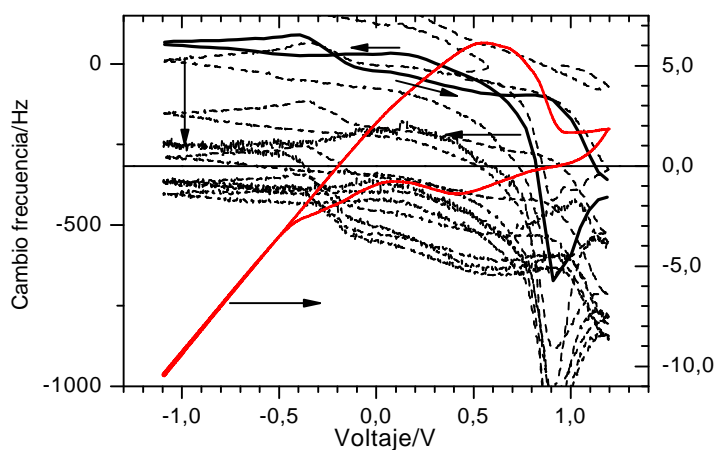


Figura 3.7. Densidad de corriente y cambio en la frecuencia de resonancia de BECC (en negrita un ciclo representativo), sobre un electrodo de negro de carbón. Disolución:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,2M),  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (1mM). Otras condiciones: voltametrías cíclicas sobre sustrato de Au, a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y temperatura ambiente.

Aunque las señales son similares entre sí, las densidades de corriente registradas son mayores que las correspondientes al experimento sobre electrodo de Au, Figura 3.1.c. El ancho pico

anódico entre 0,3 y 0,9 V debe atribuirse a la desorción de hidrógeno sobre Pt electrodepositado. En cambio, la señal de cambio de frecuencia difiere considerablemente de la obtenida en los experimentos sobre Au, y muestra una deriva hacia mayores masas sobre la superficie del electrodo que tienden a estabilizarse tras un cierto número de ciclos. El que aparezca un patrón en dicha señal es indicativo de que registra procesos cíclicos de electrodeposición (barrido anódico) y electrodisolución (barrido catódico). La mayor parte del depósito parece tener lugar a potenciales positivos de 0,0 V, en el barrido anódico, lo que puede indicar una competencia con los procesos de adsorción de hidrógeno y reducción de agua. Sin embargo, otros procesos posiblemente contribuyen a la ganancia y pérdida de peso del electrodo, como por ejemplo debidos a adsorción y desorción de especies disueltas en la elevada superficie del negro de carbón. Ello, unido a las objeciones expuestas al principio de este capítulo, hacen pensar que la *función equivalente* calculada tiene escaso significado.

El codepósito de Pt y Co sobre negro de carbón, con baja concentración de Co en la disolución, se muestra en la Figura 3.8.

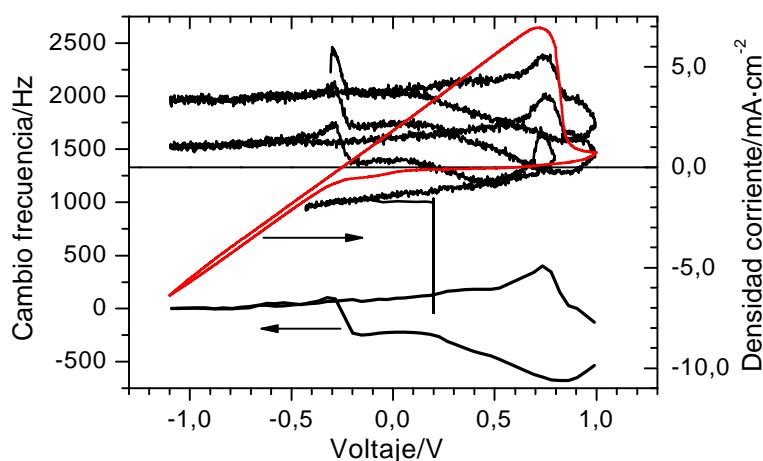


Figura 3.8. Densidad de corriente y cambio en la frecuencia de resonancia de BECC (en negrita un ciclo representativo), sobre un electrodo de negro de carbón. Disolución:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,2M),  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (1mM),  $\text{CoSO}_4$  (10 mM). Otras condiciones: voltametrías cíclicas sobre sustrato de Au, a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y temperatura ambiente.

La señal de densidad de corriente es similar a la ya mostrada para el caso del Pt sobre negro de carbón (Figura 3.7) y sobre Au (Figura 3.4.a). Los valores de densidad de corriente son mayores que los alcanzados en el caso del depósito de Pt aislado, lo que puede ser debido a una mayor eficacia en el depósito de Pt provocada por la presencia de Co, por una mayor rugosidad del electrodo ensayado o bien por la acción de ambos efectos. La curva de cambio de frecuencia presenta una forma similar a la del depósito de Pt (Figura 3.7). Al igual que en este caso, la mayor parte del depósito tiene lugar en el barrido anódico a potenciales positivos de 0,0 V. Nuevamente, el cálculo de la *función equivalente* se ve oscurecido por distintos fenómenos, por lo que no se presenta.

Igualmente se analizó la influencia del aumento de la cantidad de Co en la disolución sobre el proceso de electrodeposición. El resultado del experimento correspondiente aparece representado en la Figura 3.9.

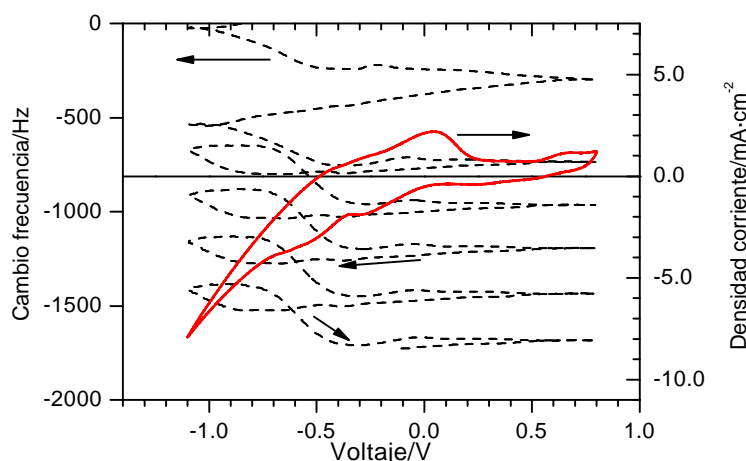


Figura 3.9. Densidad de corriente y cambio en la frecuencia de resonancia de BECC (en negrita un ciclo representativo), sobre un electrodo de negro de carbón. Disolución:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,2M),  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (1mM),  $\text{CoSO}_4$  (0,1 M). Otras condiciones: voltametrías cíclicas sobre sustrato de Au, a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y temperatura ambiente.

La señal de intensidad de corriente, por otra parte, muestra una forma similar al electrodeposición sobre Au (Figura 3.4.c), con un pico de electrodisolución centrado en 0,0 V que, unido a un aumento de la frecuencia de BECC, es atribuible a parte del Co previamente electrodepositado. La señal de cambio de frecuencia de BECC muestra que el principal proceso de electrodeposición parece limitado en un estrecho rango de potencial en el barrido anódico, entre -0,4 y -0,8 V. Se aprecia un depósito neto tras cada ciclo completado. Los dos primeros ciclos, representados en la figura, muestran un comportamiento muy similar al mostrado por el depósito puro de Pt. A partir del 3<sup>er</sup> ciclo se repite el mismo patrón en el que existe un menor aumento de la masa vibrante durante el barrido catódico, desde 0,5 V hasta -0,8 V, que termina con una subida entre -0,8 V y 1,0 V, que refleja electrodisolución.

Los resultados de voltametría de electrodeposición sobre negro de carbón con BECC, parecen mostrar que el depósito de Pt y Pt-Co es posible sobre este sustrato solo en determinados rangos de potencial, debido a interferencia de procesos paralelos. En el caso del codepósito, el análisis composicional y estructural de los electrodepositos (apartado 3.1.5) muestran que probablemente tiene lugar la formación de la aleación  $\text{Pt}_3\text{Co}$ .

### 3.1.3.2 Electrodepósito mediante pulsos de potencial

También se estudió con ayuda de la BECC el electrodepósito de Pt y codepósito de Pt-Co mediante pulsos de potencial. Las condiciones se seleccionaron a partir de los resultados de electrodepósito sobre Au y negro de carbón mediante VC. A partir de el electrodepósito por pulsos de potencial, y ajustando parámetros como duración del pulso, potencial de pulso y de reposo, número de pulsos, se pretende mejorar el área específica de los electrodepósitos.

A partir de resultados previos, se decidió aplicar trenes de 100 pulsos de 50 ms con tiempos de relajación de entre 2 y 5 s entre ellos, durante los cuales el sistema se mantuvo al potencial de circuito abierto. Se comprobó que el tiempo de depósito seleccionado, 50 ms, era muy superior al tiempo característico de relajación de la corriente de doble capa en este tipo de electrodos, entre 1 y 3 ms, mediante experimentos en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M sometiendo a los electrodos a los trenes de pulsos ya mencionados. La composición de las disoluciones no varió respecto a los apartados anteriores. Se seleccionaron concentraciones de Co de entre 0,1 y 0,5 M para favorecer su depósito y disminuir la diferencia entre los potenciales de reducción de los iones  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Pt}^{+4}$ . En la Tabla 3.1 se detallan las condiciones de depósito ensayadas.

Tabla 3.1. Condiciones de depósito mediante pulsos de potencial sobre negro de carbón. Condiciones experimentales comunes: Disolución  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,2M),  $\text{PtCl}_6$  (1mM) y  $\text{CoSO}_4$  (indicado), tren de pulsos: 100 pulsos de 50 ms a  $V_{\text{dep}}$  + OCV durante 2 s.

Ensayo	$[\text{Co}^{+2}]/\text{M}$	$V_{\text{dep}}/\text{V}$	Pt/Pt-Co
1	0	-0,5	Pt
2	0	-0,8	Pt
3	0,1	-0,5	Pt-Co
4	0,1	-0,8	Pt-Co
5	0,5	-0,5	Pt-Co
6	0,5	-0,8	Pt-Co

La Figura 3.10 presenta una señal típica de respuesta en intensidad ante el primer y último pulsos de un tren de 100 pulsos. Se aprecia un transitorio de corriente catódica durante los primeros 50 ms, seguido de un transitorio anódico al someterse a un voltaje de circuito abierto. Es una característica común a todas las muestras el hecho de que el primer pulso de potencial genera una respuesta en corriente ligeramente superior a la generada por el resto de ciclos durante el periodo de depósito, y a su vez, ligeramente menor durante el periodo de relajación.

En todos los electrodos preparados el tiempo de relajación tras el pulso de depósito osciló entre 150-300 ms. El periodo de relajación para los ensayos sobre carbono vítreo osciló entre los 50 y 150 ms. Esto es debido a la mayor área disponible para la carga y descarga de la doble capa en los electrodos de negro de carbón.

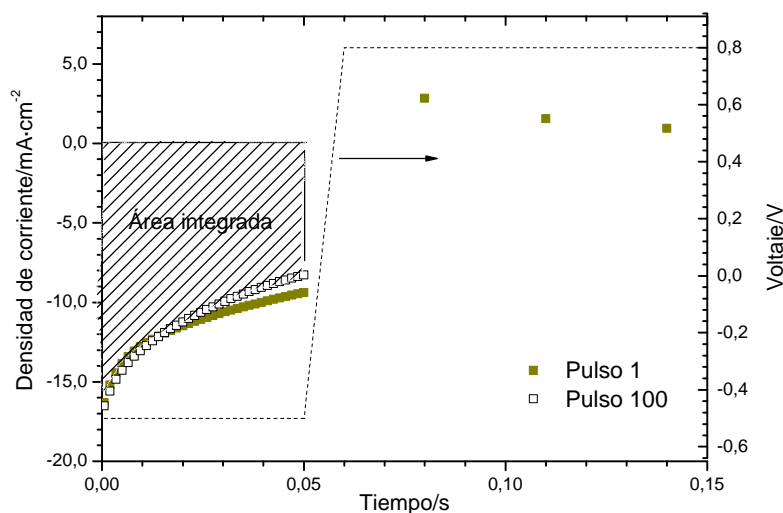


Figura 3.10. Cronoamperometría típica durante el proceso de depósito (Ensayo 1, Tabla 3.1. Tiempo de depósito: 50 ms (-0,5V), tiempo de relajación 5 s (circuito abierto). Disolución  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,2M),  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (1mM). Sustrato: negro de carbón. Se indica el área bajo la curva de depósito tomada para la determinación de la cantidad de Pt electrodepositado.

En los distintos ensayos (Tabla 3.1) se observaron intensidades iniciales de corriente variables entre 10 y 22  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , debido a diferencias de área del sustrato entre muestras, aunque también se observó que la concentración de  $\text{Co}^{2+}$  aumentaba esta intensidad. Se aprecia un retraso de 10 ms en el paso desde el potencial de depósito al de relajación, coincidente con el tiempo de muestreo utilizado para el periodo de relajación. El tiempo de muestreo para el periodo de electrodeposición fue de 0,5 ms. Se estimó la cantidad de Pt depositado por integración de la intensidad de corriente durante el pulso de depósito. Se asume, por lo tanto, una eficiencia faradaica del 100%, despreciando la corriente asociada a la doble capa u otro proceso electroquímico paralelo. En la figura se ha indicado el área considerada para el pulso 100. Se obtiene de esta forma una cota superior del valor real.



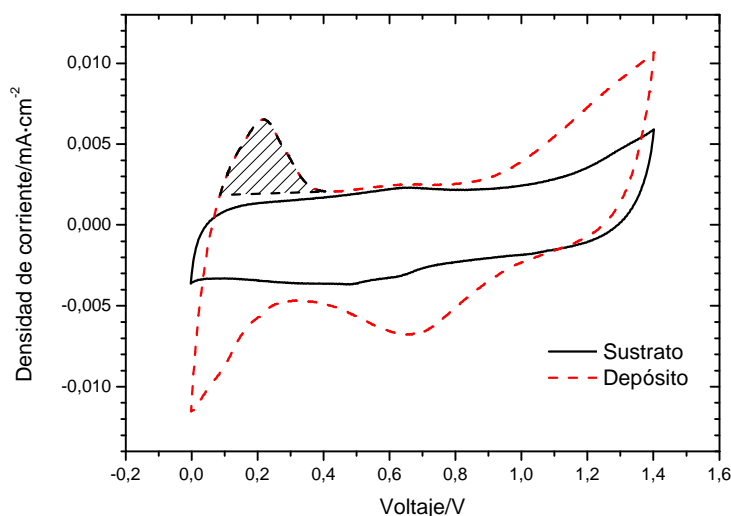


Figura 3.11. Voltametría típica de los electrodos de negro de carbón, previos (negro discontinuo) y tras depositar Pt (rojo continuo) a partir del ensayo 3 de la Tabla 3.1. Otras condiciones comunes:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M,  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $T^\circ$  ambiente y disolución desoxigenada.

Los electrodos se sometieron a ciclados sucesivos en disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M, antes y después del proceso de electrodeposición. Las señales obtenidas mostraron características similares bajo todas las condiciones. Como ejemplo, en la Figura 3.11 se muestran las curvas correspondientes a los electrodos sometidos a las condiciones 3 de la Tabla 3.1, antes y después del proceso de electrodeposición representado en la Figura 3.10. En negro, la señal del electrodo de negro de carbón previo al proceso de electrodeposición, donde no se aprecia ninguna de las señales características del sustrato de Au. Muestra las características típicas de una voltametría de negro de carbón, con picos de oxidación-reducción atribuibles a quinona-hidroquinona [5] en la superficie del carbono. Tras el depósito (en rojo), el electrodo muestra una mayor corriente de doble capa, asociada a una mayor área específica y aparecen con claridad los picos de adsorción-desorción de Pt, así como la formación y reducción de los óxidos de Pt. El área de Pt, obtenida mediante la integración de la carga de desorción de hidrógeno ( $Q_H$  en la Tabla 3.2), se ha tomado como la máxima en una serie de voltametrías a distintas velocidades de barrido, según un protocolo desarrollado por nuestro grupo [6]. El área tomada para la determinación de la carga de desorción aparece indicada en la figura. Los valores de área obtenidos se dan en la Tabla 3.2 ( $A_H$ ).

El electrodeposición por pulsos fue monitorizado con BECC. Se registró un aumento de masa en los electrodos, tras ser preparados e inmersos en la celda para el electrodeposición de Pt o Pt-Co, durante periodos de tiempo de entre 30 y 50 minutos, asociados a la hidratación de la capa de negro de carbón/ionómero depositada. Los electrodepositos se realizaron tras comprobar que la masa de los electrodos ya no variaba o lo hacía muy lentamente. La evolución con el tiempo de la señal de cambio de frecuencia cambia bruscamente al comenzar el proceso de

electrodepósito, debido a la ganancia de masa. Este proceso, tomando  $t=0$  al comienzo del electrodepósito, se representa para las condiciones 3, Tabla 3.1, en la Figura 3.12.

En la Figura 3.13 se muestra la variación del incremento de frecuencia frente al tiempo típica del electrodepósito de Pt, Pt-Co. Para comparación, también se muestra una curva similar en disolución básica. El detalle de los pulsos muestra tres comportamientos distintos durante el periodo de relajación entre pulsos de depósito. La tendencia es la disminución de la frecuencia de resonancia en todos los casos, como era de esperar, ya que se está produciendo un aumento de masa debido al electrodepósito. Sin embargo, en el tiempo entre pulsos, también se registra una bajada monótona de frecuencia, principalmente en medio ácido. En medio básico la frecuencia de resonancia tiende a estabilizarse hasta el próximo pulso, tras una caída inicial. Es necesario destacar que el mayor gradiente de cambio de frecuencia se dio en la vía básica, donde no se detectó Pt mediante VC.

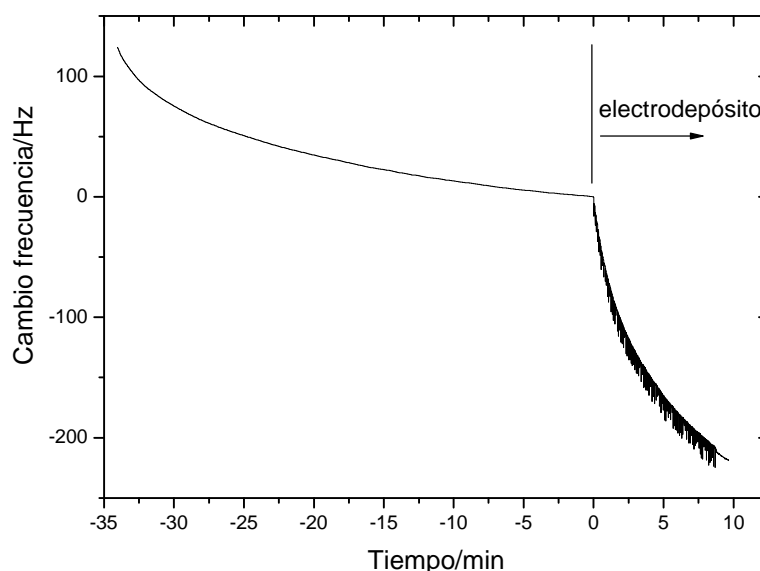


Figura 3.12. Señal típica de cambio de frecuencia de un electrodo de negro de carbón previo al electrodepósito ( $t < 0$ ) y durante el electrodepósito ( $t > 0$ ). Se muestra un electrodo sintetizado en las condiciones 3 (Tabla 3.1)

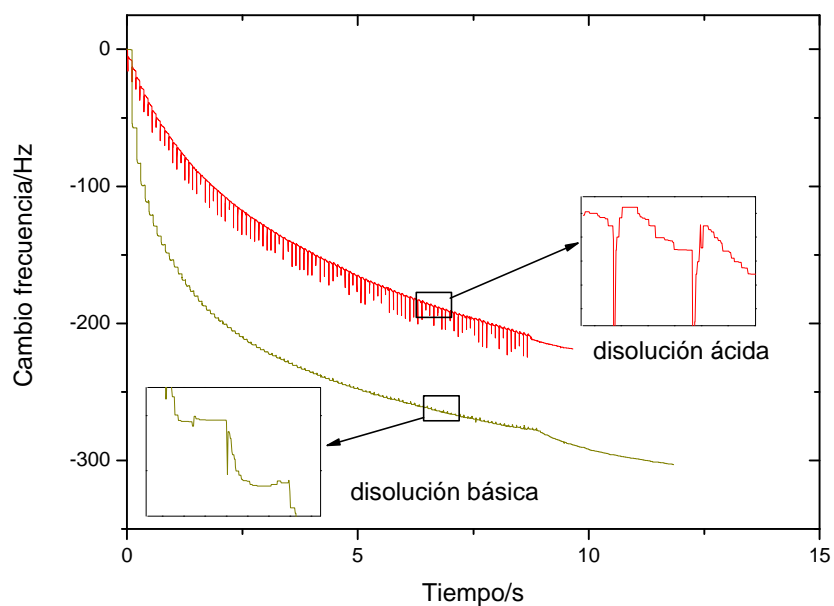


Figura 3.13. Evoluciones típicas del cambio de frecuencia de resonancia del electrodo durante el proceso de electrodeposición de Pt y Pt-Co en disolución ácida. Se compara con la observada en disolución básica.

Los valores de área másica obtenidos son similares, en torno a  $3\text{--}7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$ , con independencia de los potenciales de depósito, salvo en el caso de  $[\text{Co}^{+2}]=0,1\text{ M}$  y  $-0,5\text{V}$ , que ofrece un valor de Pt depositado un orden de magnitud por debajo del resto de valores, lo que explica la elevada área másica obtenida.

Tabla 3.2. Resultados obtenidos a partir de la medición de áreas de Pt mediante desorción de H en Pt ( $Q_H$ , carga de desorción de H medida,  $A_H$ , área de Pt, y de la estimación de la cantidad de Pt depositada mediante integración de la corriente de electrodeposición ( $m_{\text{Pt}}$ , masa de Pt calculada,  $A_{m, \text{Pt}}$ , área de Pt específica másica).

Ensayo	$[\text{Co}^{+2}]/\text{M}$	$V_{\text{dep}}(\text{V})$	Pt/Pt-Co	$Q_H/\text{mC}$	$A_H/\text{cm}^2$	rugos.	$m_{\text{Pt}}/\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	$A_{m, \text{Pt}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
1	0	-0,5	Pt	0,231	55	43	0,716	6
2	0	-0,8	Pt	0,1638	39	31	0,77	4
3	0,1	-0,5	Pt-Co	0,0882	21	17	0,035	47
4	0,1	-0,8	Pt-Co	0,0462	11	9	0,2	4
5	0,5	-0,5	Pt-Co	0,0882	21	17	0,43	4
6	0,5	-0,8	Pt-Co	0,0546	13	10	0,19	6

### 3.1.4 Características de la cinética de electrodeposición sobre carbono vítreo

En este capítulo se lleva a cabo la síntesis por electrodeposición de Pt y Pt-Co sobre un sustrato de carbono vítreo, utilizando voltametría cíclica y pulsos de potencial. A continuación se procede a estudiar la actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) usando la técnica de electrodo rotatorio de disco (ERD).

#### 3.1.4.1 Electrodeposición de Pt y Pt-Co

El estudio del electrodeposición sobre carbono vítreo es de utilidad en el marco de la presente tesis por ser un sustrato de carbono, relativamente inerte, que comparte similitudes con el sustrato de interés en esta investigación: negro de carbón sobre capas difusoras de gases (GDLs). A esto se añade la ventaja de que se encuentran con facilidad electrodos comerciales de carbono vítreo preparados para ser insertados en un montaje de ERD. El depósito sobre carbono vítreo de Pt o sus aleaciones suele resultar en electrodos particulados de alrededor de decenas o centenas de nm cuando se aplican pulsos de potencial [7,8,9] y en un crecimiento de micropartículas en el caso de la síntesis mediante ciclos de potencial [10]. A continuación se describen los electrodeposiciones mediante voltametría cíclica y mediante pulsos de potencial, utilizando dos tipos de disolución, ácida y básica (ver 2.2.1). Los sustratos fueron preparados mediante un tratamiento de pulido y ciclado ya mencionados (ver 2.2.3) previo a los procesos de electrodeposición.

#### Depósito mediante voltametría cíclica

Ensayos preliminares de electrodeposición de Pt en disolución ácida por VC mostraron que el Pt se depositaba con facilidad, ie. se obtenía la voltametría de Pt característica en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M, mientras que en disolución básica el depósito de Pt apareció más dificultado. Sin embargo, el electrodeposición de Co requirió un estudio más detallado. Así, se llevaron a cabo ensayos de depósito de Co mediante voltametría cíclica en sustrato de carbono vítreo, en medio ácido, con las disoluciones de componentes indicadas en la Figura 3.14, tomadas de la bibliografía sobre depósito de Co disponible, ver apartado 2.2.1. En ella se observan las voltametrías cíclicas obtenidas para cada una de ellas, mostrando casi todas ellas el comportamiento ya conocido de depósito de Co seguido de disolución anódica (*stripping*) [11,12]

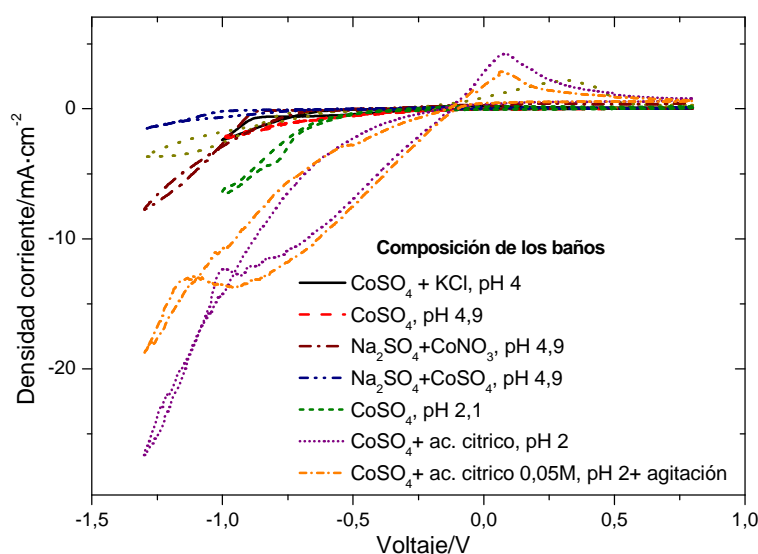


Figura 3.14. Voltametrías cíclicas sobre electrodo de carbono vítreo, en las disoluciones indicadas, a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Concentraciones, salvo indicación en contra:  $\text{CoSO}_4$  10 mM,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M, y  $\text{CoNO}_3$  0,1 M. Todas las disoluciones contenían  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,2M

En general, las curvas de la Figura 3.14 muestran una corriente de reducción para  $V < 0,0 \text{ V}$  que debe atribuirse a reducción de  $\text{Co}^{+2}$  y del agua. En el barrido anódico se observa en algunos casos un pico que corresponde a la oxidación de Co metálico. El pico de oxidación de cobalto metálico entre 0 y 0,1 V frente NHE, observado por otros autores [13,14], aparece con claridad en la composición que contiene ácido cítrico a pH 2. En este baño se aprecia el mayor pico de oxidación y un comportamiento más reversible en la reducción-oxidación del cobalto. Posteriores experiencias demostraron que, a pesar de ofrecer un buen comportamiento para el depósito de Co, no ofreció resultados en la deposición conjunta con Pt.

La composición seleccionada fue el formado por los dos componentes básicos mencionados: ácido bórico y sulfato de cobalto, que como se aprecia en la figura obtiene un pico de oxidación de Co comparable al conseguido con la adición de ácido cítrico, aunque se encuentra desplazado unos 150 mV hacia potenciales anódicos, lo que indica algún impedimento para la oxidación del cobalto metálico depositado en la superficie hasta alcanzar potenciales ligeramente más oxidantes de lo esperado.

También se estudió el depósito de Co en disolución básica, incluyendo  $\text{NH}_3$  sobre sustrato de carbono vítreo, tras lo que se obtuvieron los resultados que a continuación pueden observarse en la Figura 3.15. De la comparación con los depósitos en vía ácida (Figura 3.14) se extrae que la corriente atribuible a la oxidación de Co a  $\text{Co}^{+2}$  es similar, según el área bajo el pico de oxidación centrado en -0,15 V. Sin embargo, dicho pico se encuentra en potenciales más catódicos que los encontrados en la vía ácida (0,30 V), lo que apunta a que el Co es más

fácilmente oxidable en medio básico. Se produjo, asimismo, una menor corriente de reducción de hidrógeno, asociada a la intensidad de corriente registrada en el límite catódico, tal como era de esperar debido a la subida del pH de la disolución.

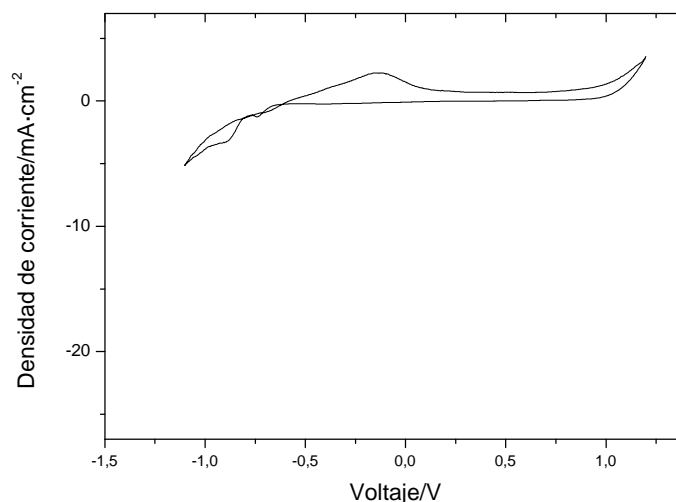


Figura 3.15. Voltamperometría cíclica sobre electrodo de carbono vítreo a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . La disolución consta de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,2M),  $\text{CoSO}_4$  (10 mM) y  $\text{NH}_3$  (1 M). Temperatura ambiente y disolución desoxigenada.

### ***Depósito mediante pulsos de potencial***

De los resultados previos de síntesis (apartado 3.1.2) y caracterización (3.1.5), en los que se concluye que el codepósito de Pt y Co requiere alta concentración de  $\text{Co}^{+2}$  en el baño, mientras que el Pt se deposita con facilidad bajo cualquiera de las condiciones ensayadas, se ha seleccionado una síntesis mediante pulsos de potencial sobre el electrodo de carbono vítreo en contacto con un baño con una concentración de  $\text{Co}^{+2}$  de 0,5 M correspondiente a la mayor ensayada sobre negro de carbón. Tras algunos experimentos iniciales se determinó aplicar 30 pulsos de potencial, similares a los aplicados sobre negro de carbón ( $t_{\text{dep}} = 50 \text{ ms}$ ,  $\text{OCV} = 2 \text{ s}$ ), a tres distintos potenciales de depósito (-0,2 V, -0,5 V, -0,8 V). En la Tabla 3.3 se recogen las principales condiciones de depósito ensayadas. Se extendió el estudio a 10 y 20 pulsos para el caso de las condiciones 1 y 3.

Tabla 3.3. Condiciones de depósito mediante pulsos de potencial sobre carbono vítreo. Condiciones experimentales comunes: disolución  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,2M),  $\text{PtCl}_6$  (1mM) y  $\text{CoSO}_4$  (indicado), tren de pulsos: 30 pulsos de 50 ms a  $V_{\text{dep}}$  + OCV durante 2 s.

Condiciones	$[\text{Co}^{+2}]/\text{M}$	$V_{\text{dep}}/\text{V}$	Pt/Pt-Co
Condiciones 1	0	-0,2	Pt
Condiciones 2	0	-0,5	Pt
Condiciones 3	0	-0,8	Pt
Condiciones 4	0,5	-0,2	Pt-Co
Condiciones 5	0,5	-0,5	Pt-Co
Condiciones 6	0,5	-0,8	Pt-Co

En la Figura 3.16 se muestra el registro de intensidad típico observado en las muestras para los pulsos 1º, 10º, 20º y 30º. Corresponde a las condiciones 1 de la Tabla 3.3. Como se observó anteriormente, el primer pulso muestra un comportamiento diferente al resto y a medida que avanza el proceso de electrodeposición, la señal tiende a estabilizarse. Se observaron, en todas las condiciones, una primera fase de rápida caída de la intensidad, desde  $t=0$  hasta  $t=10$  ms en la figura, seguida por una estabilización de la corriente tendiente a un valor límite,  $-1,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  en la figura. En el detalle se ha representado la señal de intensidad frente a  $t^{1/2}$  (dependencia característica de un proceso controlado por difusión de especies, según la ecuación de Cottrell) donde se aprecia el mejor ajuste de la señal correspondiente al primer pulso frente al resto.

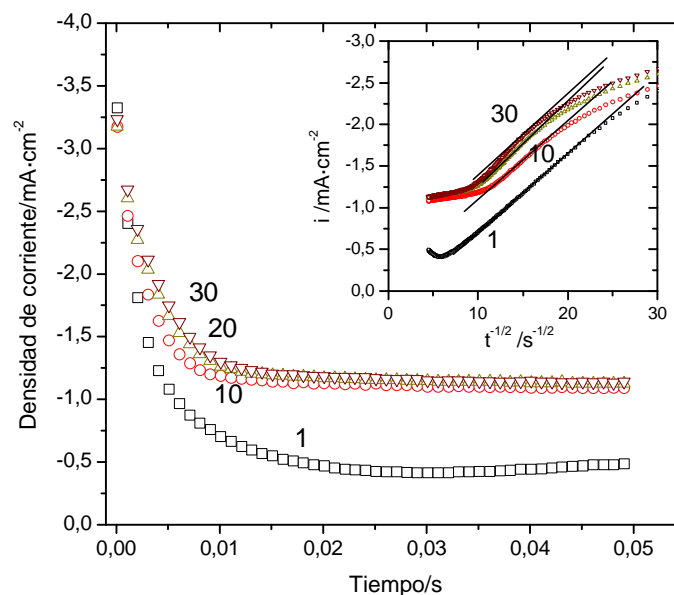


Figura 3.16.Registro de densidad de corriente durante electrodepósito por pulsos de potencial (30 pulsos @ -0,2 V) sobre carbono vítreo. Se muestran los pulsos 1º, 10º, 20º y 30º. Detalle: representación de la densidad de corriente frente a  $t^{-1/2}$ . Disolución  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,2M),  $\text{PtCl}_6$  (1mM)

Al aplicar potenciales más catódicos se observan cambios en la cinética de electrodepósito. En la Figura 3.17.a se muestran los pulsos 1º y 30º para las condiciones 1 a 3 para depósito de Pt. Se produce la aparición de un máximo de intensidad catódica durante el primer pulso más marcado a potenciales más catódicos. En el pulso 30º el tiempo característico de caída durante los primeros ms se acorta a medida que el potencial de depósito se desplaza hacia valores más catódicos.

El área de Pt depositada se midió mediante VC, en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M y  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , como ya se ha explicado en 2.1.1. En la Figura 3.17, en b), c) y d) se encuentran las VC registradas antes (negro discontinuo) y después (rojo continuo) para las condiciones de depósito en a). De las figuras se desprende la superposición de la señal de carbono vítreo junto con la de Pt, por lo que a partir de dichas figuras se calculó el área de Pt electroactiva mediante desorción de H, utilizando líneas base también indicadas. Los valores de área ( $A_H$ ) se dan en la Tabla 3.4. Las voltametrías presentan una cierta inclinación que se debe a defectos en los contactos eléctricos del electrodo, patentes a estas escalas de décimas de miliamperio.



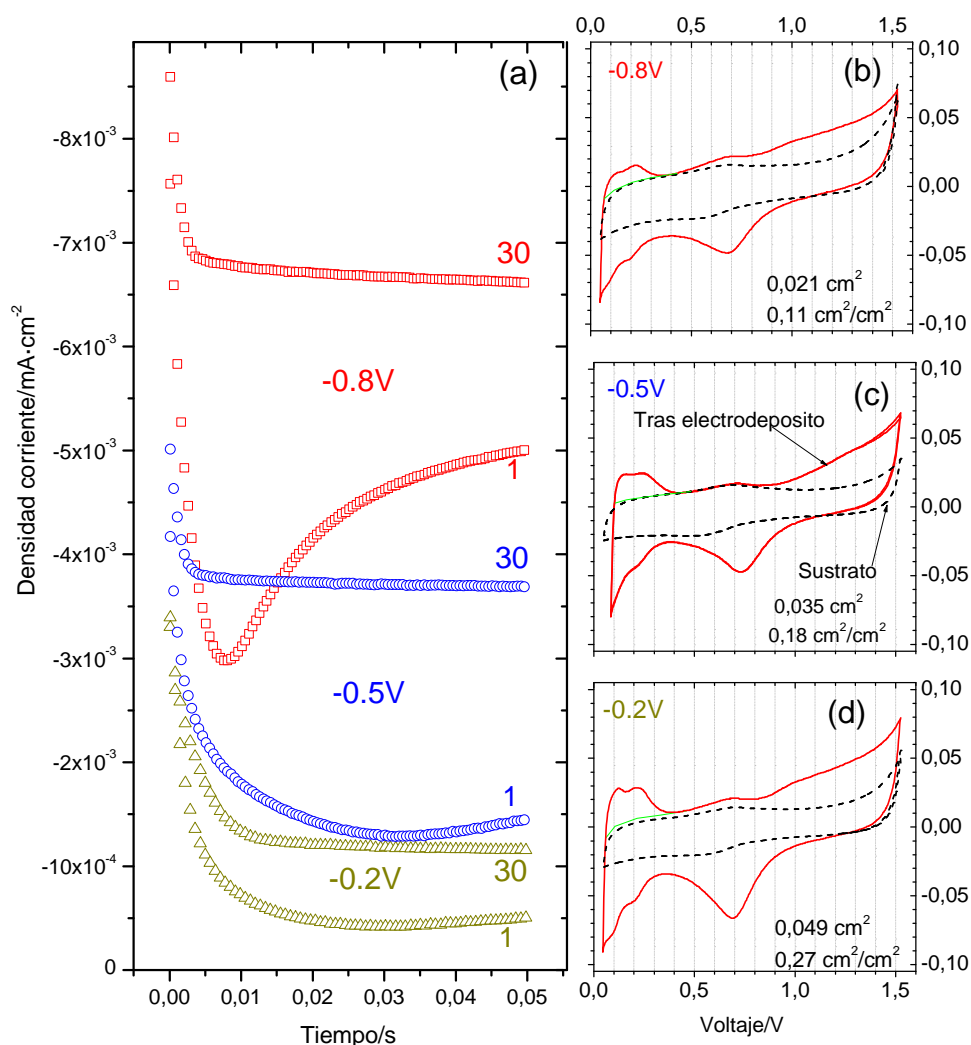


Figura 3.17. a). Densidad de corriente durante electrodeposición por pulsos de potencial (30 pulsos sobre carbono vítreo de Pt). Se muestran los pulsos 1º y 30º para los potenciales -0,2 V, -0,5 V y -0,8 V. b) Para -0,8 V: voltametría cíclica del carbono vítreo previa al electrodeposición (negro rayado), posterior (continuo rojo) y línea base elegida para determinación del área de Pt electroactiva mediante desorción de H (verde). c) Ídem para -0,5 V, d) ídem para -0,2 V. Velocidad de barrido 100 mV·s<sup>-1</sup>. En b), c) y d) se indican las áreas de Pt calculadas.

Las condiciones que incluyeron codepósito de Pt-Co mostraron, en general, el mismo comportamiento ya descrito para el electrodeposición de Pt, salvo algunas características típicas que se pueden observar en la Figura 3.18, correspondiente a las condiciones 5 de la Tabla 3.3:

- Un primer pulso con un máximo marcado, similar al depósito de Pt a -0,8 V (Figura 3.17).
- Magnitudes de corriente durante todo el proceso significativamente mayores y muy poco dependientes del potencial de depósito.
- Tiempo de relajación de la señal de intensidad mayor (50 ms aproximadamente).

En la Figura 3.18.b, de forma similar a la figura anterior, se encuentran las voltametrías correspondientes al electrodo antes y después del electrodeposición, así como una voltametría de un electrodo de de Pt policristalino (marrón punteado).

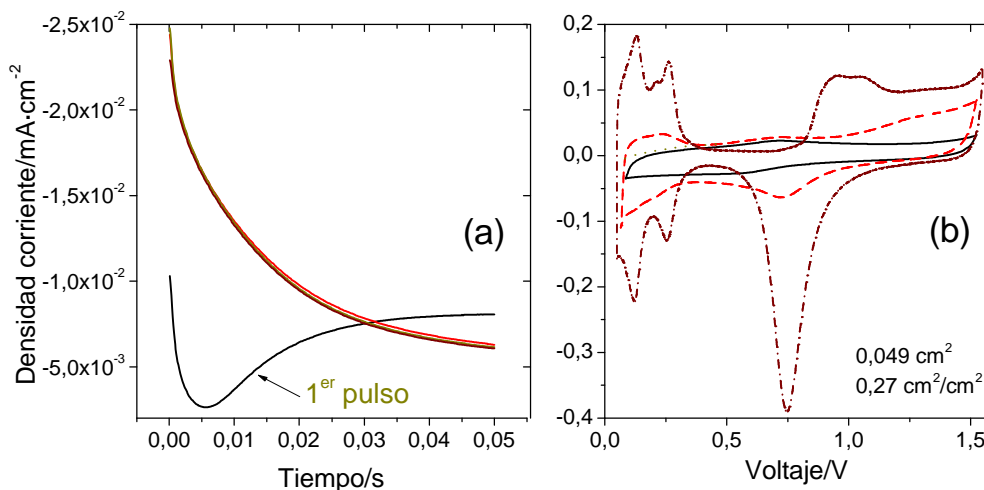


Figura 3.18 a) Registro de densidad de corriente durante electrodeposición por pulsos de potencial (30 pulsos @ -0,5 V) sobre carbono vítreo. Se muestran los pulsos 1<sup>o</sup>, 10<sup>o</sup>, 20<sup>o</sup> y 30<sup>o</sup>. b): voltametría cíclica del carbono vítreo previa al electrodeposición (negro continuo), posterior (discontinuo rojo), línea base elegida para determinación del área de Pt electroactiva mediante desorción de H (verde) y voltametría de Pt policristalino (marrón punteado, 0,164 cm<sup>2</sup>). Velocidad de barrido 100 mV·s<sup>-1</sup>. Se indican las áreas de Pt calculadas.

La Tabla 3.4 muestra un resumen de la información obtenida sobre la morfología de los electrodepositos a partir de las imágenes de SEM, contenidas en la Figura 3.21 y la Figura 3.22, ( $A_{SEM}$ ) y sobre el área de Pt electroactiva a partir de la desorción de H mediante voltametrías en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $A_H$ ). Ambas se dan referidas al área geométrica del electrodo (0,196 cm<sup>2</sup>).  $A_{SEM}$  es un área geométrica basada en la proyección de las partículas sobre el sustrato, mientras que  $A_H$  se refiere a un área incluye el factor de rugosidad. En caso ideal de un depósito de partículas bidimensionales ambas áreas deberían ser iguales, mientras que para partículas semiesféricas de igual tamaño, la relación  $A_H/A_{SEM}$  debería ser igual a 2. Por otro lado,  $A_H$  se ha medido sobre todo el electrodo, mientras que  $A_{SEM}$  se extrapola a partir algunas imágenes de SEM.

La forma de las partículas electrodepositadas fue irregular en la mayoría de las muestras, confirmado por el factor de forma,  $F_f$ , definido como la relación  $F_f = 4 \cdot p \cdot A / P^2$ , donde  $A$  representa el área bidimensional y  $P$  el perímetro de contacto con el sustrato.  $F_f$  resulta igual a 1 en el caso de una semiesfera. Los valores medidos oscilaron entre 0,15 y 0,6.

Tabla 3.4. Para el depósito sobre carbono vítreo mediante pulsos de potencial en las condiciones de la Tabla 3.3: depósito de Pt o Pt-Co (Pt/Pt-Co), voltaje de depósito ( $V_{dep}$ ), número de pulsos ( $n_p$ ), densidad de partículas a partir de las imágenes de SEM ( $N$ ), porcentaje de área cubierta a partir de las imágenes de SEM ( $A_{dep}$ ), tamaño medio de partícula a partir de las imágenes de SEM ( $r_0$ ), rugosidad de platino determinada a partir de desorción de hidrógeno ( $A_H$ ).

Pt/Pt-Co	$V_{dep}$	$n_p$	$10^8 N/cm^{-2}$	$r_0/nm$	$A_{SEM}/\%$	$A_H/\%$
Pt	-0,2	30	146,5	$17 \pm 8$	5,7	27
Pt	-0,5	30	27,5	$19 \pm 8$	2,2	18
Pt	-0,8	30	8,0	$37 \pm 18$	4,0	11
Pt	-0,8	20	439,7	$8 \pm 4$	3,0	16
Pt	-0,8	10	1 144,5	$12 \pm 5$	11,0	37
Pt-Co	-0,2	30	469,3	$18 \pm 11$	19,4	38
Pt-Co	-0,5	30	27,5	$19 \pm 8$	9	23
Pt-Co	-0,8	30	7,6	$39 \pm 18$	3	14

### 3.1.5 Caracterización morfológica, composicional y estructural

Para los distintos electrodepuestos descritos en el apartado anterior, se muestran a continuación datos de sus propiedades morfológicas, composicionales y estructurales. Las técnicas aplicadas y cuyos resultados se muestran en este capítulo son las microscopías TEM y SEM, con el objeto de caracterizar morfológicamente los depósitos, espectroscopías EDAX y XPS como herramientas para determinar la composición del electrocatalizador y DRX, con el objeto de conocer la estructura cristalina así como detectar aleaciones y estimar tamaños de grano. Resultados de la caracterización correspondientes a los electrodos preparados a partir de tela de carbón se dan más adelante, en el apartado 3.2.3.

#### 3.1.5.1 Resultados de microscopías SEM y TEM. Análisis EDAX

Se muestran a continuación los resultados obtenidos mediante microscopía sobre los distintos sustratos sobre los que se llevó a cabo el estudio del proceso de electrodeposición: Au, carbono vítreo y negro de carbón.

##### **Electrodeposición sobre sustrato de Au**

Resultados de microscopía SEM de los depósitos de Pt y codepósito de Pt y Co sobre sustrato de Au mediante VC se muestran en la Figura 3.19.a, donde se muestra la imagen del sustrato antes del proceso de electrodeposición, con los valles y crestas propios de electrodos no pulidos. El Pt recubre homogéneamente la superficie en forma de partículas regulares nanométricas (Figura 3.19.b). Más irregular aparece el codepósito de Pt y Co (Figura 3.19.c), mostrando aglomerados mayores distribuidos irregularmente.

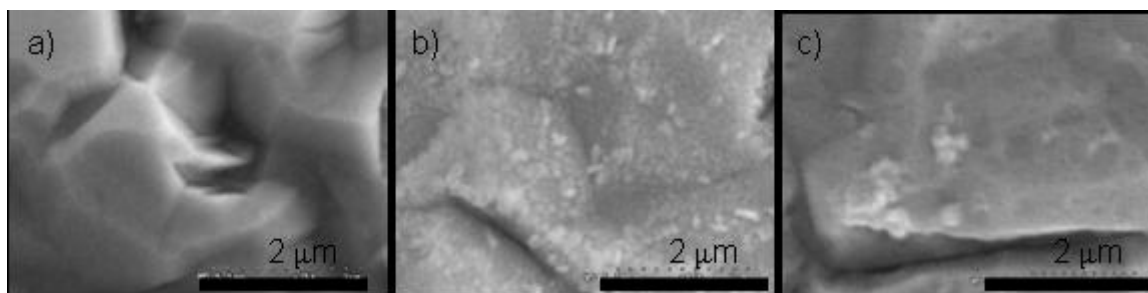


Figura 3.19. Imágenes obtenidas por SEM de (a): sustrato no pulido de Au. (b): sometido a electrodeposición por VC en contacto con  $[Pt^{+4}]=1mM$  según condiciones de depósito de Figura 3.1. (c): sometido a electrodeposición por VC en contacto con  $[Pt^{+4}]=1mM$  y  $[Co^{+2}]=0,1 M$  según condiciones de depósito de Figura 3.2.

### **Electrodeposición sobre carbono vítreo**

Se procedió al análisis mediante SEM y EDAX de los electrodos preparados mediante electrodeposición por pulsos de potencial en las condiciones mostradas en la Tabla 3.5. Los resultados obtenidos muestran una distribución de partículas aproximadamente homogénea sobre la superficie del electrodo. Los análisis mediante EDAX mostraron la presencia de Pt en todas ellas pero no la de Co en las muestras de codepósito, lo parece indicar que el método de depósito por pulsos no da lugar a la formación de la aleación sobre este sustrato en las condiciones ensayadas.

Tabla 3.5. Condiciones de depósito mediante pulsos de potencial sobre carbono vítreo. Condiciones experimentales comunes: Disolución  $H_3BO_3$  (0,2M),  $PtCl_6$  (1mM) y  $CoSO_4$  (indicado), tren de pulsos: 30 pulsos de 50 ms a  $V_{dep}$  + OCV durante 2 s.

Condiciones	$[Co^{+2}]$ M	$V_{dep}$ V	Pt/Pt-Co
Condiciones 1	0	-0,2	Pt
Condiciones 2	0	-0,5	Pt
Condiciones 3	0	-0,8	Pt
Condiciones 4	0,5	-0,2	Pt-Co
Condiciones 5	0,5	-0,5	Pt-Co
Condiciones 6	0,5	-0,8	Pt-Co

En la Figura 3.20 se muestra una imagen de un electrodo de carbono vítreo pulido sin electrodepositar. No se observa indicio alguno en la superficie del electrodo de contaminantes o sustancias extrañas, tan solo algunas marcas del pulido.

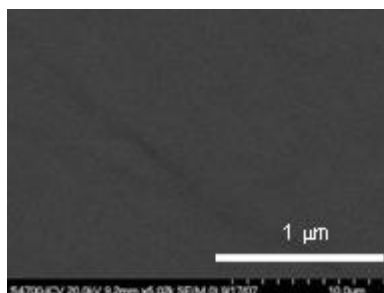


Figura 3.20. Imagen de SEM de un electrodo de carbono vítreo pulido no sometido a proceso de electrodeposición

Con el objetivo de caracterizar morfológicamente las partículas electrodepositadas se tomaron imágenes de la superficie del electrodo para llevar a cabo una estimación de su densidad superficial y distribución de tamaños en función de las condiciones de electrodeposición aplicadas. El proceso seguido para determinar el número de partículas y sus diámetros fue llevado a cabo con la ayuda de un programa de tratamiento de imágenes (SigmaScan Pro 5). En la Figura 3.21, a la izquierda, se muestran las imágenes de SEM correspondientes a las condiciones 1 a 3 (depósito de Pt) junto con las variantes de la condición 3 (Tabla 3.3) consistentes en variar el número de pulsos a 10 y 20. A la derecha, los histogramas correspondientes consistentes en la frecuencia relativa de aparición (ordenadas) para cada tamaño (abscisas). En todas las muestras los tamaños varían dentro de un rango de 5-30 nm, salvo en el caso del depósito a -0,8 V y 30 pulsos, más amplio. Se observa un corrimiento del tamaño medio hacia menores valores a potenciales más catódicos y la aparición de un estrecho rango de tamaños preferentes a medida que disminuye el número de pulsos.

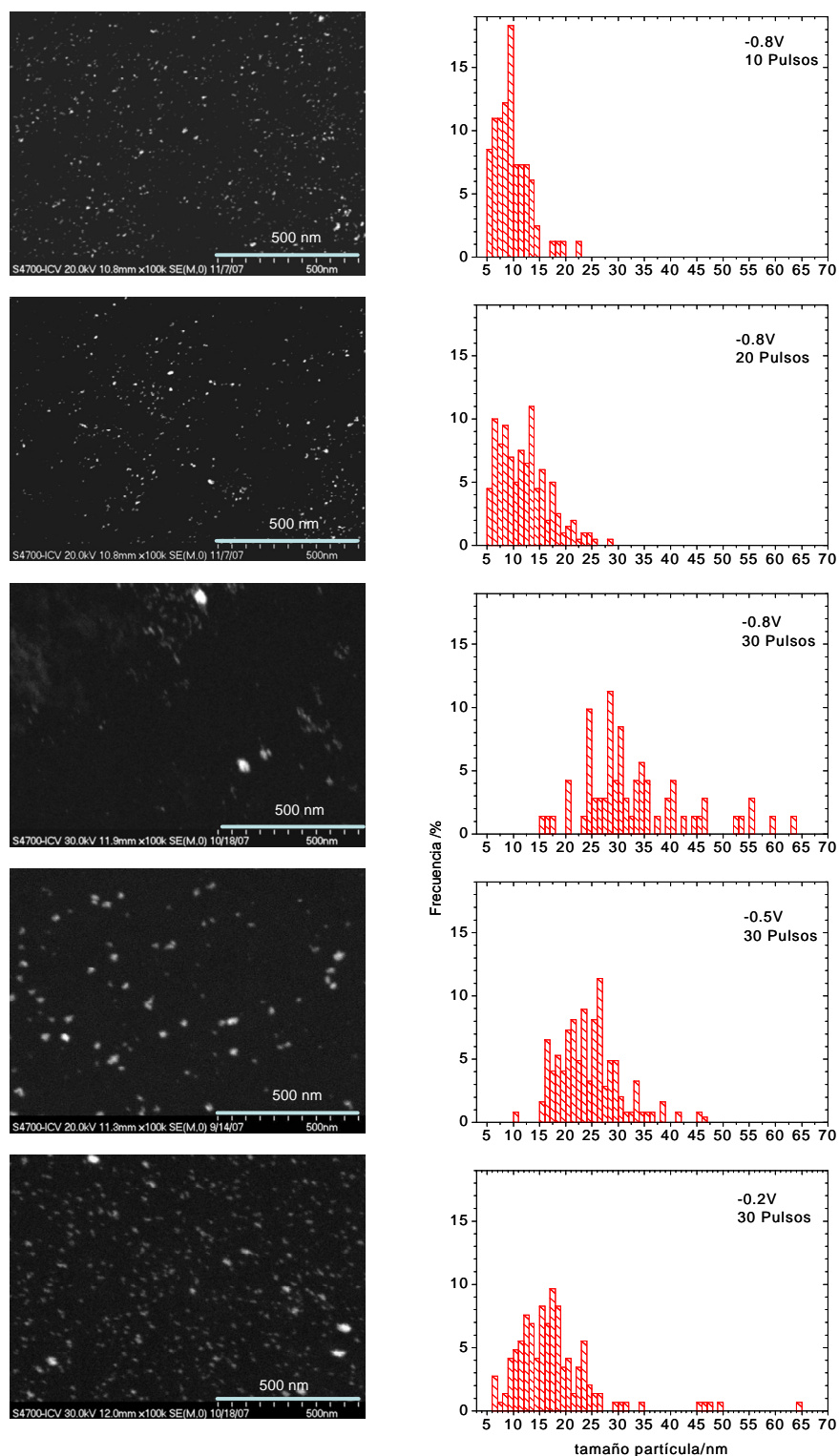


Figura 3.21. Imágenes de SEM (izquierda) e histogramas correspondientes de nanopartículas de Pt depositadas sobre carbono vítreo bajo distinto número de pulsos y potencial de depósito (indicados). Los electrodos corresponden a las condiciones descritas en la Tabla 3.5.

En la Figura 3.22 se muestra la misma información para el codepósito de Pt-Co a tres potenciales distintos (-0,2, -0,5 y -0,8 V) (condiciones 4, 5 y 6 de la Tabla 3.5). La distribución de tamaños para -0,2 V aparece como bimodal, apareciendo la mayoría de las partículas con

tamaños menores de 20 nm y un segundo rango de tamaños alrededor de 35 nm en el que se produce un aumento del número de partículas. En el caso de -0,5 V la distribución aparece centrada en partículas de alrededor de 20 nm. Se observa igualmente una mayor dispersión en los valores del tamaño medio en el caso de -0,8 V, sin tamaños preferentes. Se repite por tanto el patrón observado para el electrodeposición de Pt, aunque la presencia de Co parece aumentar la densidad de partículas. Dicho aumento produce aglomerados en el depósito a -0,2 V, mientras que aparecen un mayor número de ellas y de menor tamaño promedio para el caso de -0,5 V frente al caso de electrodeposición de Pt. No se apreció cambio significativo en el depósito a -0,8 V salvo un ligero aumento de la dispersión de tamaños.

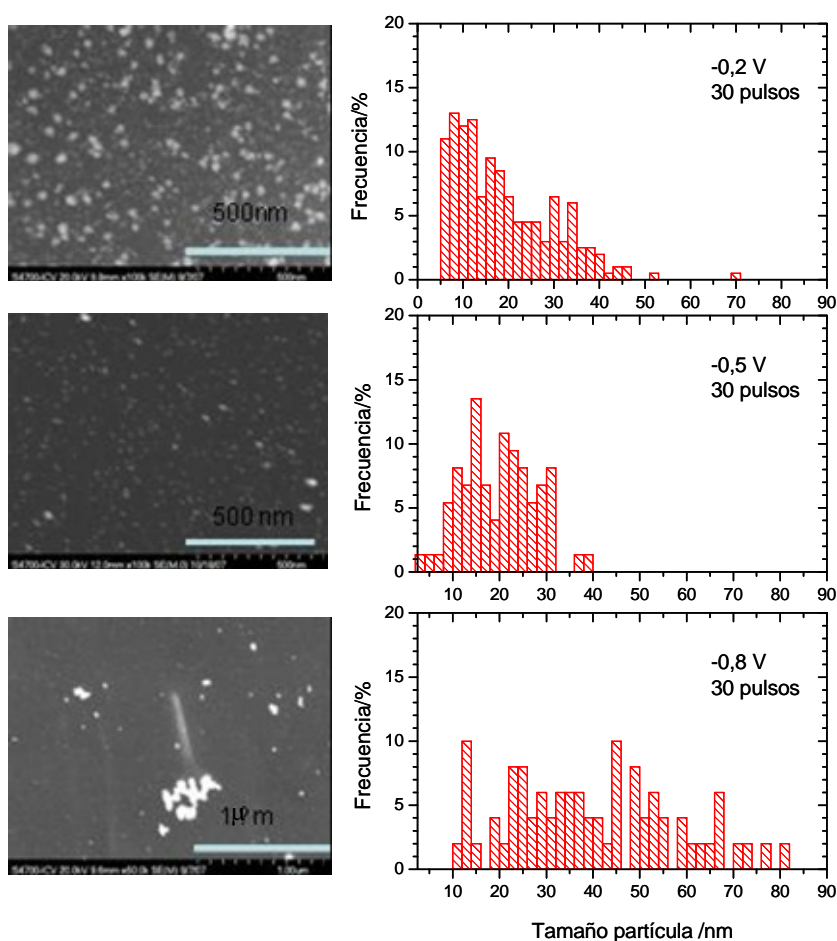


Figura 3.22. Imágenes de SEM (izquierda) e histogramas correspondientes al codepósito de Pt-Co sobre carbono vítreo para -0,2 V, -0,5 y -0,8 V.

### ***Influencia del número de pulsos***

La influencia del número de pulsos se abordó para el caso de electrodeposición de Pt sobre carbono vítreo. El número de pulsos puede favorecer la formación de aglomerados de partículas, mientras que un número excesivamente bajo provocará una densidad de partículas reducida si parte de los centros de nucleación no alcanzan el tamaño crítico [15]. Por ello, la evolución esperada es la de un menor número de partículas a menor número de pulsos.

Se ensayaron 10, 20 y 30 pulsos en las condiciones de electrodeposición de Pt a los potenciales -0,2 V, -0,5 V y -0,8 V. El resultado es similar, para cada caso de depósito, al que se muestra en la Figura 3.23 para el caso de -0,2 V. La densidad de partículas crece con el número de pulsos. Se apreció, no obstante, un mayor tamaño medio de partícula en el caso de 20 pulsos, que se explica por un mal estado de la superficie de carbono vítreo que pudo bloquear centros activos de nucleación en el proceso. En el caso del depósito tras 30 pulsos (izquierda) se observa un fenómeno detectado en algunos electrodos: zonas de los mismos en las cuales no se produjo el fenómeno de electrodeposición. Generalmente de formas regulares, puede ser atribuido a restos pasivantes de alúmina provenientes del proceso de pulido no desprendidos tras la agitación ultrasónica o desprendimientos accidentales del electrodeposición.

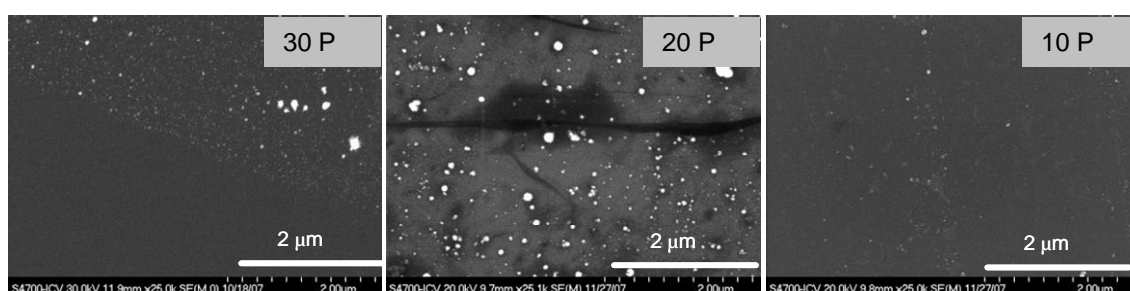


Figura 3.23. Imágenes de SEM de electrodos de carbono vítreo tras electrodeposiciones de Pt por pulsos de potencial a -0,2 V. Número de pulsos: 30 (izquierda), 20 (centro) y 10 (derecha).

### ***Electrodeposición sobre negro de carbón***

Se llevó a cabo electrodeposición sobre una lámina fina de negro de carbón depositada por aerografía sobre un sustrato de Au, ver 2.2.3. El electrodeposición sobre negro de carbón da lugar a un recubrimiento aproximadamente homogéneo de la superficie de las partículas en contacto con la disolución para la resolución espacial conseguida. En ningún momento se observó la formación de partículas nanométricas, aunque hay ejemplos en la literatura reciente en los que se muestra esta posibilidad [16]. En las Figura 3.24 a Figura 3.27 se muestran los resultados de electrodeposición de Pt y Pt-Co para las distintas condiciones de depósito ensayadas.

En la Figura 3.24 se muestran las imágenes de SEM obtenidas para las condiciones de depósito de Pt a -0,5 V, así como un análisis EDAX de perfil de composición donde se aprecia cómo el electrodeposición se produce en la zona donde existe contacto eléctrico entre el sustrato de Au y la lámina de carbón, confirmando la no presencia de Pt fuera de la zona en estudio, así como una señal de Pt estable dentro de la zona de depósito. Este comportamiento se repitió en todas las muestras.



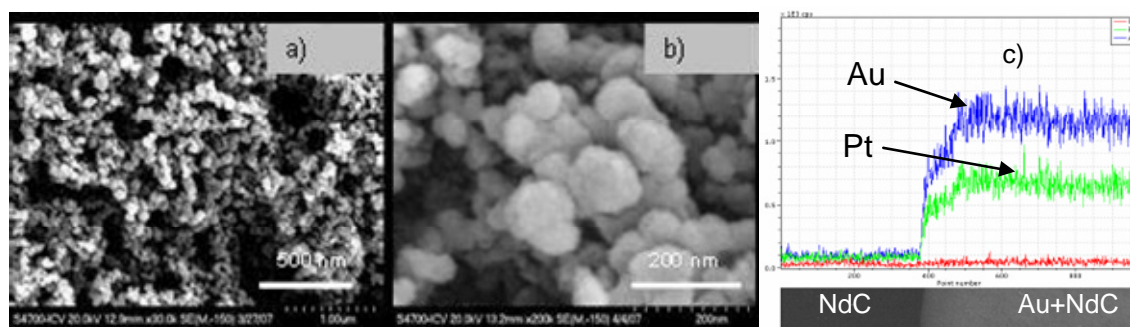


Figura 3.24. (a y b) Imágenes de SEM de una muestra preparada con  $[Pt^{4+}] = 1\text{ mM}$ , sobre negro de carbón y (c) perfil de señales de Au y Pt desde fuera hacia dentro de la zona de depósito: NdC: zona recubierta de negro de carbón sin sustrato de Au debajo, NdC + Au: ídem anterior con sustrato de Au.

Las imágenes SEM de muestras preparadas a partir de disoluciones con  $[Co^{+2}] = 0,1\text{ M}$  se muestran en la Figura 3.25. El análisis EDAX detectó la presencia de Pt únicamente en las muestras preparadas mediante pulsos de  $-0,8\text{ V}$  (espectro no mostrado). Para pulsos a  $-0,5\text{ V}$  sí se detectó Co en la muestra, como aparece en la figura mencionada. Se aprecian señales de otros elementos, como Si, proveniente del sustrato sobre el que se asienta el Au, Cl, proveniente de la sal de Pt utilizada ( $PtCl_6^{-2}$ ), oxígeno y carbono.

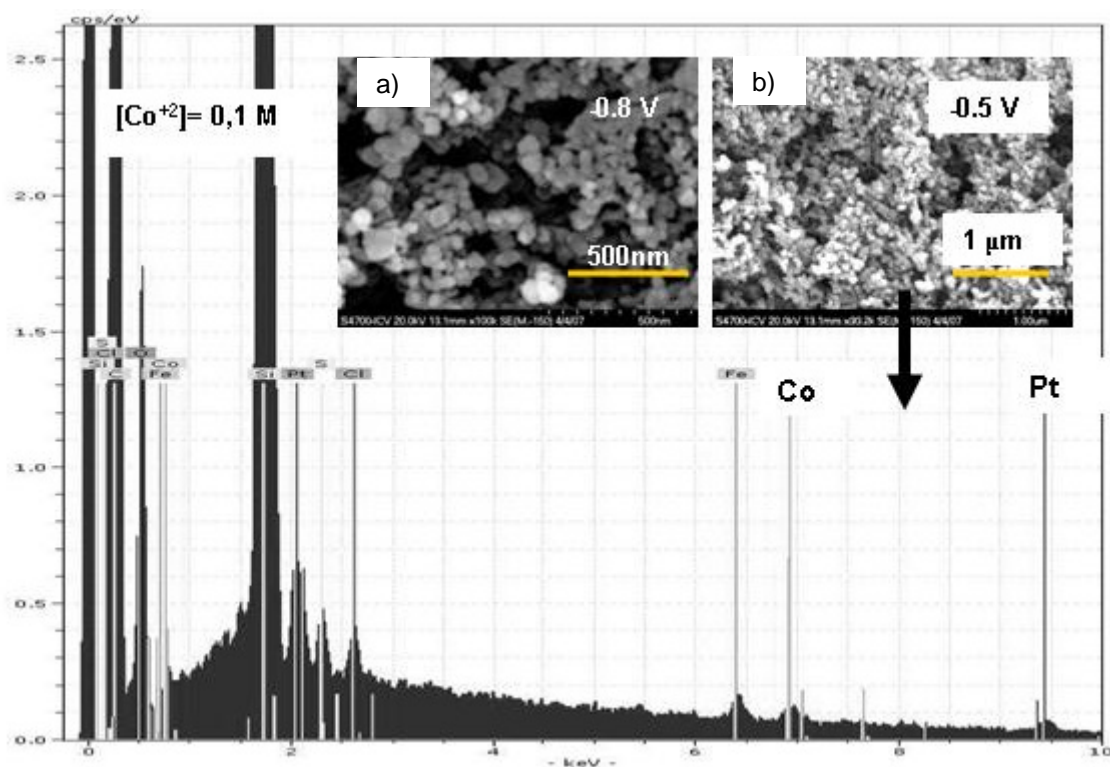


Figura 3.25 Imágenes de SEM de muestra preparada con  $[Pt^{4+}] = 1\text{ mM}$ ,  $[Co^{+2}] = 0,1\text{ M}$  sobre negro de carbón mediante pulsos de potencial a  $-0,8\text{ V}$  (a) y a  $-0,5\text{ V}$  (b). Se muestra, para la muestra de (b), el análisis mediante EDAX. Se resalta la presencia de Pt y Co.

Las muestras preparadas con una  $[Co^{2+}] = 0,5\text{ M}$  mostraron la presencia de Co para los dos potenciales de depósito ensayados,  $-0,5\text{ V}$  y  $-0,8\text{ V}$ . La superficie de las muestras presentó las

mismas características que las obtenidas en otras condiciones de electrodeposición. En la Figura 3.26 se muestran imágenes de SEM y análisis mediante EDAX para el caso de -0,5V. A partir del análisis cuantitativo se descubre una mayor relación atómica de Co de la esperada en relación al Pt (Co/Pt= 2,4). A partir de la proporción relativa respecto al C se confirma el hecho de que la proporción de Pt en nuestras muestras es inferior al de la muestra comercial (13% frente 20% [17]). En la Figura 3.27 se repiten los mismos resultados correspondientes a -0,8 V. En este caso la proporción atómica resultante es de Co/Pt = 0,14. La variación en la composición de los electrodepuestos Pt-Co con el potencial de pulso es muy significativa, sin embargo, los datos pueden estar afectados por un importante error experimental, en especial a -0,5 V, Figura 3.26. La relación Co/Pt=0,14 parece más plausible y se corrobora con resultados de XPS (apartado 3.1.5.2).

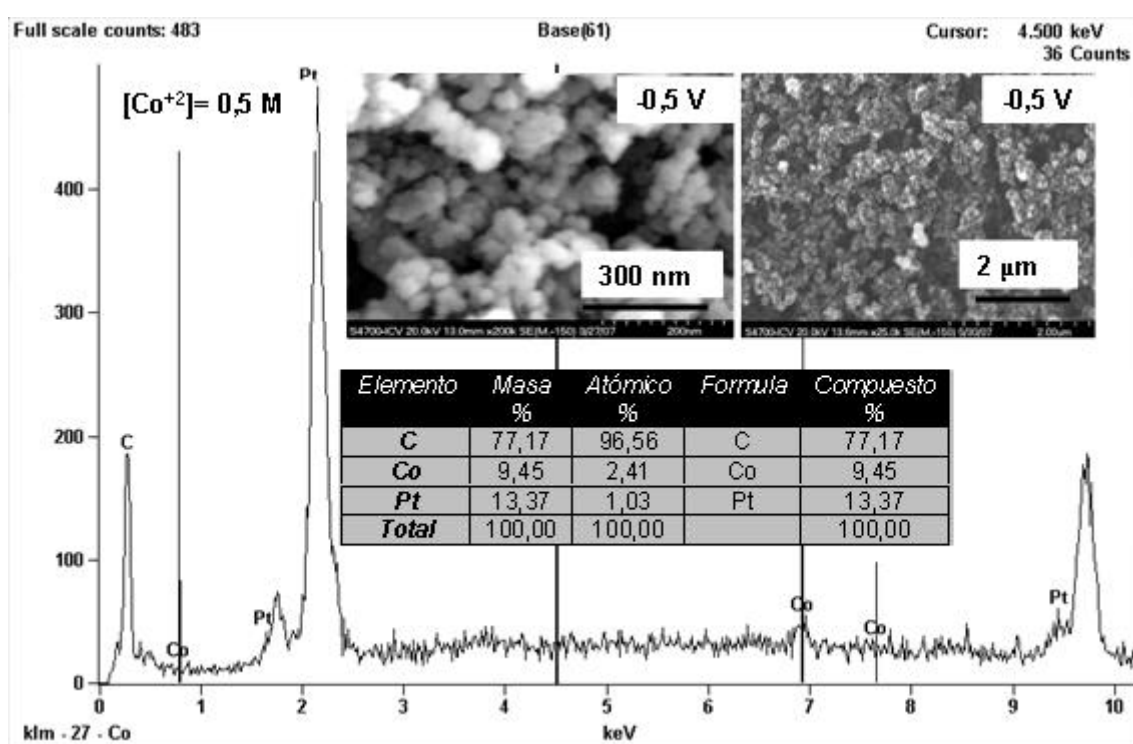


Figura 3.26 Imágenes de SEM de muestra preparada con [Pt<sup>4+</sup>] = 1mM, [Co<sup>2+</sup>]=0,5 M sobre negro de carbón mediante pulsos de potencial a -0,5V (a y b). Se muestra el análisis mediante EDAX gráfico y cuantitativo.

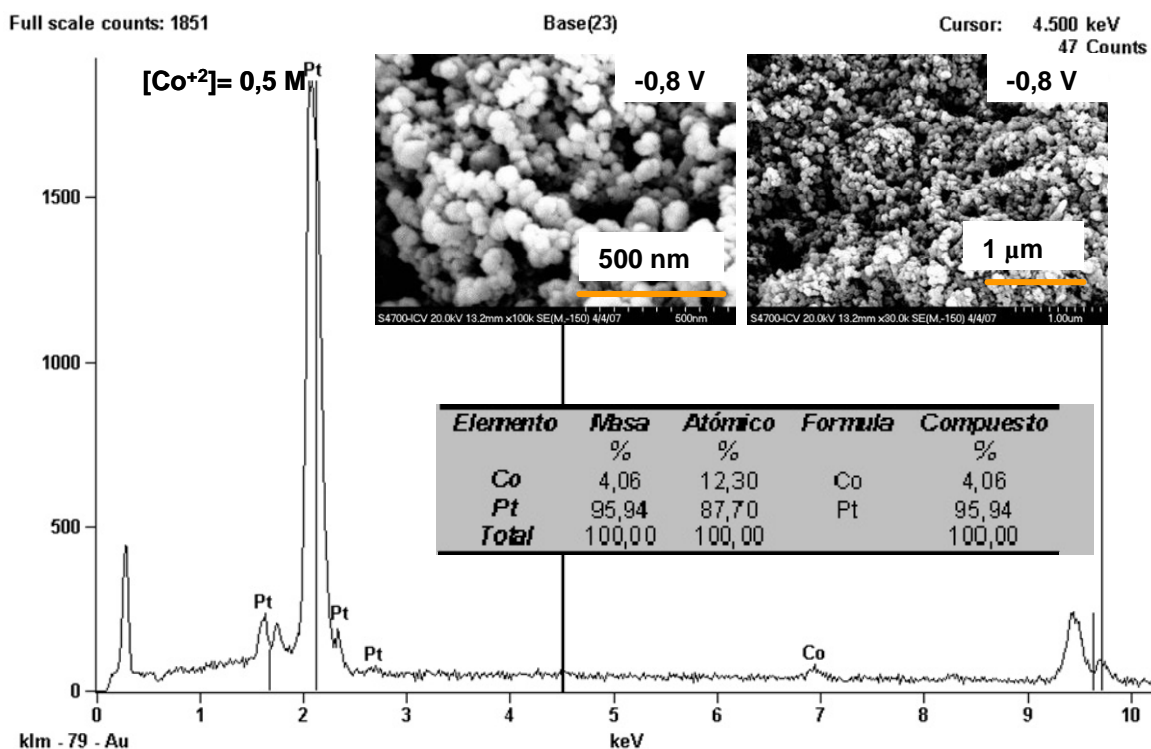


Figura 3.27 Imágenes de SEM de muestra preparada con [Pt<sup>+4</sup>] = 1mM, [Co<sup>+2</sup>] = 0,5 M sobre negro de carbón mediante pulsos de potencial a -0,8 V (a y b). Se muestra el análisis mediante EDAX gráfico y cuantitativo

Con objeto de comparar con un material estándar, se llevó a cabo el análisis de una muestra de electrocatalizador comercial E-TEK 20% w Pt (Figura 3.28). El electrocatalizador E-TEK muestra un tamaño de partícula de Pt de entre 2 y 5 nm, de acuerdo con especificaciones [17]. La imagen de SEM no resolvió dicha morfología, al igual que sucedió con el resto de muestras. El análisis mediante EDAX confirma la presencia de Pt esperada, aunque en la cuantificación de los elementos, el porcentaje en Pt en peso se aproxima al 50%, frente al 20% anunciado por el fabricante. En los casos de muestras preparadas mediante electrodeposición, donde las cantidades depositadas son mucho menores, los resultados de la cuantificación deben ser tomados *cum grano salis*. Como técnica más fiable de cuantificación será utilizada la espectroscopía ICP-AES (apartado 3.2.4.2).

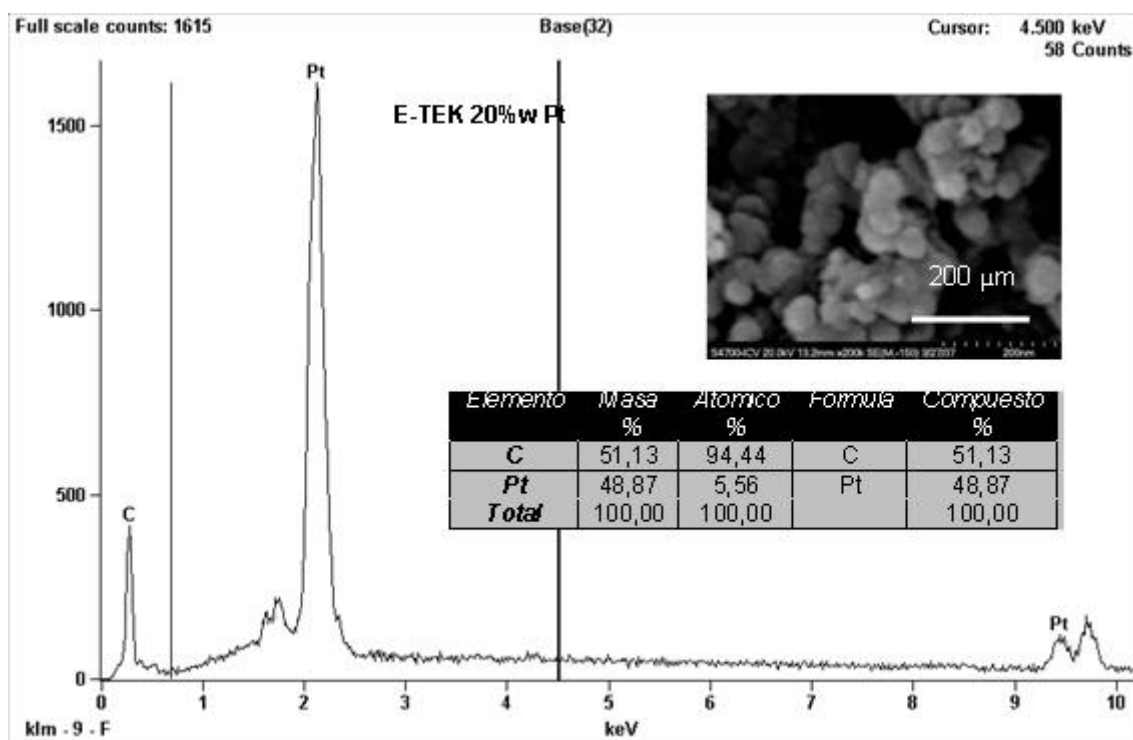


Figura 3.28. Imagen de SEM y análisis EDAX de una muestra de electrocatalizador comercial E-TEK 20% w Pt. Tabla de análisis cuantitativo.

Un análisis morfológico del electrodepósito con mayor resolución es posible mediante TEM. Para ello, se tomaron muestras de la capa de negro de carbón sobre la cual se había realizado el electrodepósito, se dispersaron en isopropanol bajo agitación ultrasónica, y se depositó una gota sobre rejillas comerciales de Cu recubiertas de celulosa. El carácter superficial del proceso de electrodepósito, restringido a aquellas partículas en contacto con Pt, se refleja en las imágenes de TEM. En la Figura 3.29 se muestran dos imágenes de una muestra preparada a partir de  $[Co^{+2}] = 0,5\text{ M}$  y  $-0,8\text{ V}$ , ver Figura 3.29, (a y b). La morfología del depósito consiste en partículas de unos 10 nm de diámetro distribuidas de forma homogénea, no apreciándose aglomerados mayores de 30-40 nm. El análisis mediante EDAX (c), confirma la presencia de Pt y Co. El análisis cuantitativo reveló una proporción atómica Co/Pt = 0,18, cercana a la de la aleación  $Pt_3Co$  (Co/Pt=0,25).

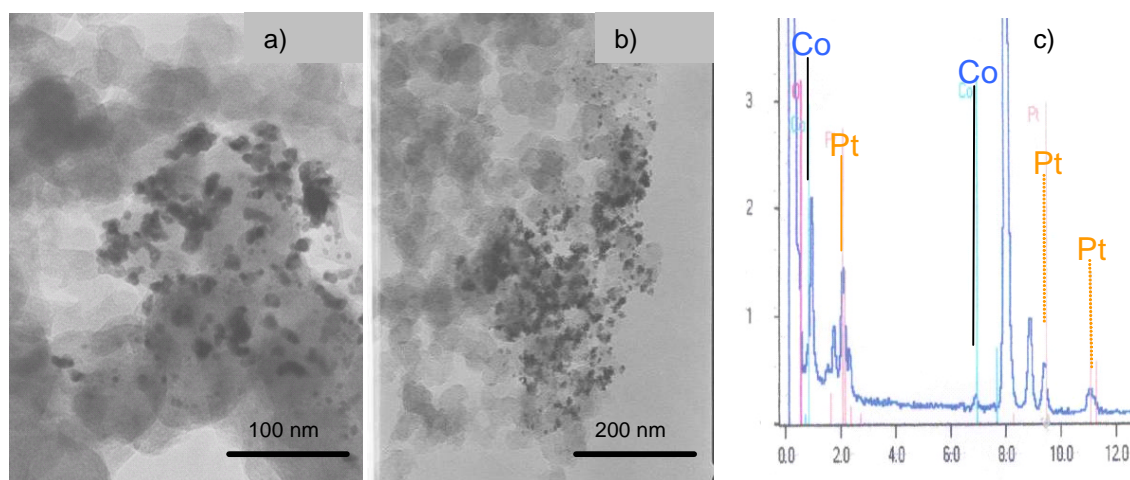


Figura 3.29. Imágenes de TEM de muestra preparada con  $[Pt^{4+}] = 1\text{ mM}$ ,  $[Co^{2+}] = 0,5\text{ M}$  sobre negro de carbón mediante pulsos de potencial a  $-0,8\text{ V}$  (a y b). (c) Análisis EDAX con los picos correspondientes a Pt y Co resaltados.

### 3.1.5.2 Resultados de XPS

La técnica de XPS permite un análisis elemental en superficie, por lo que parece idónea para el estudio de electrodos electrodepositados. El límite mínimo de detección de esta técnica es de aproximadamente un 1%, lo cual, debido a las pequeñas cantidades de materia depositadas, (del orden de  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  como promedio por cada electrodo) hizo que en electrodos en cuya composición se encontraron evidencias de Co mediante otras técnicas (DRX, EDX), sin embargo, no se detectase la presencia de Co por XPS. El Pt fue fácilmente detectado en todas las experiencias. Se analizaron mediante XPS las muestras de electrodeposición sobre negro de carbón preparadas mediante pulsos en las condiciones mostradas en la Tabla 3.1.

La Figura 3.30 muestra resultados XPS de un electrodeposito sobre negro de carbón obtenido mediante pulsos de  $-0,5\text{ V}$  en una disolución  $[H_3BO_3] = 0,2\text{ M}$ ,  $[PtCl_6^{2-}] = 0,001\text{ M}$  y  $[Co^{2+}] = 0,1\text{ M}$ , sometido posteriormente a 10 barridos de potencial entre  $0,05$  y  $1,1\text{ V}$ , a una velocidad de barrido de  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  en  $H_2SO_4\ 0,5\text{M}$  desaireada, con el objeto de eliminar el posible Co remanente en la superficie del sustrato depositado en forma oxidada durante el proceso de electrodeposito. Este tratamiento, que no debe ser severo para evitar eliminar parte del Co aleado (*dealloying*), también fue seguido en la preparación de electrodos antes de su ensayo en monocelda, apartado 3.2.2. En la figura se presentan las señales correspondientes a  $Pt4f$  y  $Co2p_{3/2}$ . La señal  $Pt4f$  consiste en un doblete ( $Pt4f_{5/2}$  y  $Pt4f_{7/2}$ ) de cuya posición puede extraerse información acerca del estado químico del Pt. En la Figura 3.30.a se presenta dicha señal a tres ángulos distintos (*angle resolved XPS*, apartado 2.4.2). El ajuste de la curva experimental se realiza según las señales teóricas correspondientes a  $Pt^0$ ,  $PtO$  y  $Pt(OH)_2$ , cuyas energías de enlace pueden consultarse en Tabla 3.6 y se señalan en la figura [18]. En ella se observa que a distintos ángulos las señales son distintas, lo que implica una desigual oxidación del Pt en profundidad. Los picos experimentales se encuentran desplazados hacia mayores energías de enlace a medida que crece el ángulo de incidencia, lo que indica una

mayor oxidación en la superficie, como se comprueba al consultar la Tabla 3.6 con las proporciones calculadas a partir del ajuste de las señales. A modo de comparación se ha incluido la señal experimental de un catalizador comercial E-TEK de Pt/C con un 20% en peso de Pt, que coincide con la posición esperada para el Pt metálico.

Los resultados de aplicar a la muestra un decapado durante diferentes tiempos se recogen en la Figura 3.30.b para un ángulo de  $45^\circ$ . Los tiempos de decapado se indican en la figura y como resultado más destacable se puede mencionar el hecho de que el estado del Pt no parece cambiar de forma notable a partir de cierta profundidad, como se desprende de la similitud de las curvas. La profundidad de decapado es difícil de precisar en un sustrato tan complejo como el analizado. Como referencia, la velocidad de decapado para una muestra de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  de calibración es de  $6 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Por su parte, las señales de Co resultaron más complejas, con un elevado nivel de ruido debido a las pequeñas concentraciones detectadas y mostraron, en general, la presencia de las especies  $\text{Co}^0$ ,  $\text{CoO}$  y  $\text{Co(OH)}_2$ , ver energías de enlace en la Tabla 3.6. En la Figura 3.30.c se muestran los resultados del pico  $\text{Co}2p_{3/2}$  para la misma muestra analizada en (a) y (b) para ángulos de  $20^\circ$  y  $45^\circ$ . La señal a  $20^\circ$  mostró un elevado nivel de ruido que impidió un análisis cuantitativo fiable de la misma, mientras que la curva resultante a  $45^\circ$  mostró un doble pico asignado a la presencia de Co y  $\text{Co(OH)}_2$ , según se desprende del ajuste mostrado en la figura (Tabla 3.6).

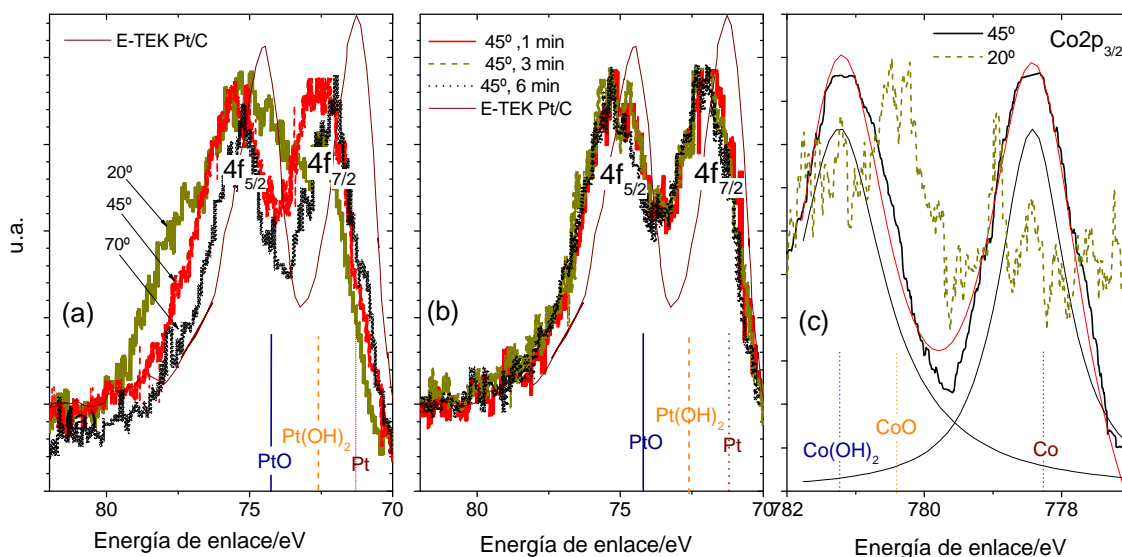


Figura 3.30. Resultados XPS de una muestra de Pt-Co preparada mediante pulsos de potencial a  $-0,5\text{V}$  y  $[\text{H}_3\text{BO}_3]=0,2 \text{ M}$ ,  $[\text{PtCl}_6^{2-}]=0,001 \text{ M}$   $[\text{Co}^{+2}]=0,1 \text{ M}$ . sometida a tratamiento de voltametría cíclica en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ M}$  tras el electrodeposición. (a) Señal 4f de Pt a distinto ángulo de detección,  $20^\circ$ ,  $45^\circ$  y  $70^\circ$  (b) misma señal tras decapado a 1, 3 y 6 min. con ángulo de  $45^\circ$ ; (c) señal  $\text{Co}2p_{3/2}$  (suavizada), a ángulo de detección  $20^\circ$  y  $45^\circ$ , se muestra las curvas de ajuste a la señal de  $45^\circ$  y la curva de ajuste total. Se indican las posiciones de las señales  $\text{Pt}4f_{7/2}$



correspondientes a las sustancias Pt, Pt (OH)<sub>2</sub> y PtO en (a) y (b). En (c) se indican las posiciones de las señales Co2p<sub>3/2</sub> correspondientes a las sustancias Co, CoO y Co(OH)<sub>2</sub>. Se incluye en (a) y (b) la señal experimental de un catalizador comercial E-TEK de Pt soportado sobre carbono.

Para comprender el efecto de los ciclados posteriores al proceso de electrodeposición se llevó a cabo el análisis de la misma muestra sin tratamiento alguno tras concluir el electrodeposición. Los resultados experimentales análogos a los de la Figura 3.30.a y b para el Pt se dan en la Figura 3.31. a y b, respectivamente. Se desprende por simple observación que el estado del Pt es mayoritariamente metálico a lo largo de toda la capa electrodepositada, Tabla 3.6. El elevado nivel de ruido alrededor de las energías de enlace de las especies asociadas al Co no permitió su detección.

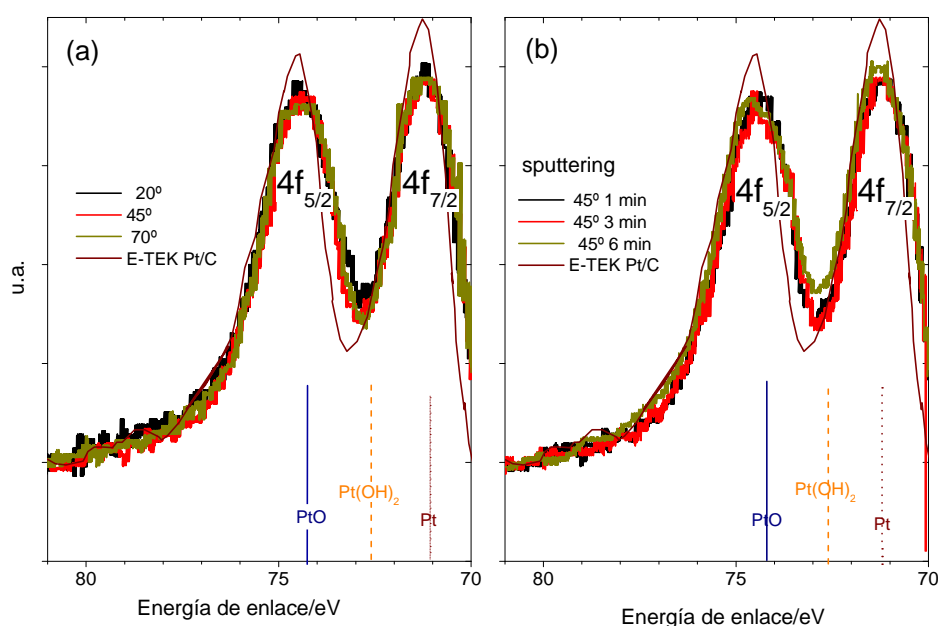


Figura 3.31. Resultados XPS de la una muestra de Pt-Co preparada mediante pulsos de potencial a -0,5V y [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>]=0,2 M, [PtCl<sub>6</sub><sup>-2</sup>]= 0,001 M [Co<sup>+2</sup>]= 0,1 M. no sometida a tratamiento tras el electrodeposición. (a) Señal 4f de Pt a distinto ángulo de detección, 20°, 45° y 70° (b) misma señal tras decapado a 1, 3 y 6 min. con ángulo de 45°. Se indican las posiciones de las señales Pt4f<sub>7/2</sub> correspondientes a las sustancias Pt, Pt(OH)<sub>2</sub> y PtO en (a) y (b). Se incluye en (a) y (b) la señal experimental de un catalizador comercial E-TEK de Pt soportado sobre carbono.

La Tabla 3.6 recoge las energías de enlace utilizadas para el ajuste de las señales experimentales y las proporciones atómicas medidas para cada uno de las especies detectadas.

Tabla 3.6. Para las Figura 3.30 y Figura 3.31, especies utilizadas para el ajuste de las señales experimentales con indicación de las energías de enlace [19] y proporciones atómicas en superficie en % referidas a cada elemento antes (pre) y tras (post) ciclado en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M posterior al proceso de electrodeposición. En los casos en los que el nivel de ruido no permitió la detección de la especie, se indica con “—”

Especies	Energía de enlace/eV	Proporciones post ciclado/%			Proporciones Pre ciclado/%	
		20°	45°	70°	20°	70°
$\text{Pt}^0$	71,2	0	0	16	95	100
$\text{Pt}(\text{OH})_2$	72,6	53	91	84	0	0
$\text{PtO}$	74,2	47	9	0	5	0
$\text{Co}^0$	778,3	13	44	--	--	--
$\text{CoO}$	780,4	0	0	--	--	--
$\text{Co}(\text{OH})_2$	781,3	87	56	--	--	--

Los resultados XPS confirman por un lado la presencia de Co metálico en los codepósitos de Pt y Co. Dado que el Co metálico es inestable en el medio ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M, su existencia sólo puede indicar que está aleado con Pt. Además, se observa que a mayor ángulo de incidencia, mayor es la proporción de Pt y Co sin oxidar, lo cual se explica porque el tratamiento mediante voltamperometría cíclica da lugar a la formación de  $\text{PtO}$  y  $\text{Pt}(\text{OH})_2$  en superficie (a mayores ángulos de incidencia hay mayor proporción de electrones del interior de la muestra). El análisis de la señal de Co muestra la presencia de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  en la muestra, de acuerdo a lo propuesto en 3.1.2.1.

La relación Co/Pt fue de difícil medida debido a la baja concentración de Co superficial, lo que coincide con los resultados de XPS sobre electrodos preparados sobre GDLs, apartado 3.2.3.2. Se obtuvo una relación atómica aproximada de  $\text{Co/Pt}=0,08$  en superficie tras el ciclado, aunque este valor puede estar afectado de un importante error experimental a causa del elevado nivel de ruido presente en la señal  $\text{Co}2p$ .

### 3.1.5.3 Resultados de DRX

La difracción de rayos X (DRX) permitió caracterizar las fases cristalinas de los electrodepuestos. En particular, se ha utilizado en esta tesis para detectar la formación de aleaciones Pt-Co a partir de la posición de los picos de difracción, así como el tamaño de cristales a partir de la anchura de los mismos [20].

Las muestras sometidas a DRX fueron las preparadas sobre negro de carbón en las condiciones de la Tabla 3.1. Los difractogramas correspondientes se han reunido en la Figura 3.32: se muestran las regiones de análisis cercanas a la señal de pico más intensa para el Pt,  $\text{Pt}_3\text{Co}$  y  $\text{PtCo}$  (plano (111)).



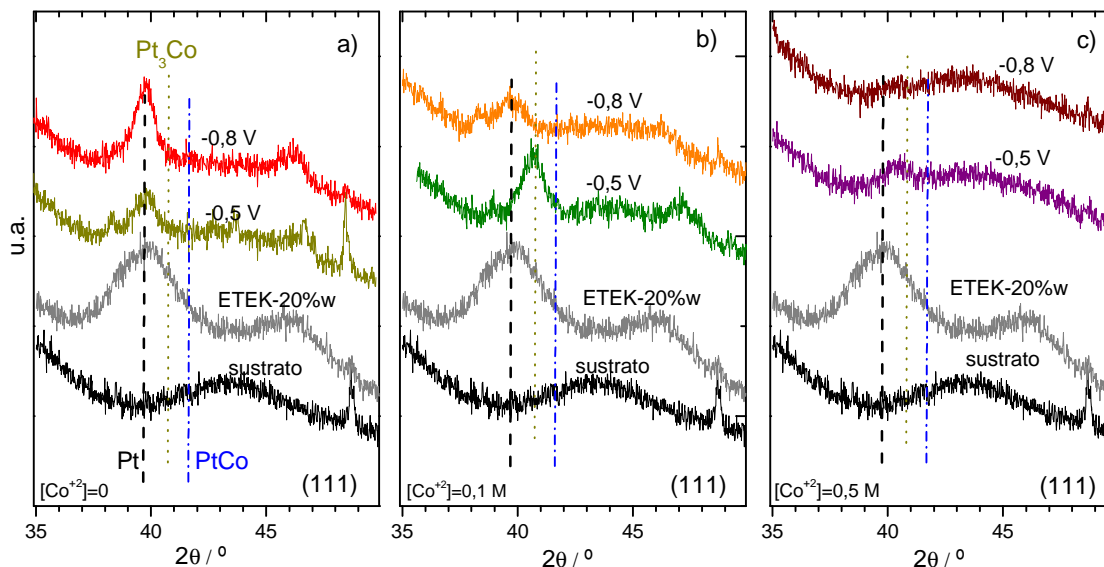


Figura 3.32. Difractogramas de rayos X de electrodos depositados sobre negro de carbón mediante pulsos de potencial en las condiciones de la Tabla 3.1. a) Difractogramas para muestras preparadas a -0,5 y -0,8 V con  $[Co^{+2}]=0$  M. b) ídem para  $[Co^{+2}]=0,1$  M. c) ídem para  $[Co^{+2}]=0,5$  M. En cada figura se muestran para comparación, los difractogramas correspondientes a electrocatalizador comercial E-TEK 20%w Pt (gris) y silicio amorfo utilizado como soporte (negro). También se indica mediante líneas las posiciones de los picos correspondientes al plano (111) para el Pt puro (rayado discontinuo), la aleación  $Pt_3Co$  (punteado) y PtCo (punto raya).

Los difractogramas muestran que la fase cristalina de los depósitos está formada principalmente por Pt y aleación Pt-Co. No se detectó en ninguna muestra la presencia de Co metálico aislado, como indican los resultados obtenidos mediante XPS, apartado 3.1.5.2, lo que, unido al desplazamiento de los picos de difracción de Pt (111), corrobora la aleación de Pt y Co. Otros compuestos detectados por XPS, como  $Co(OH)_2$  deben estar en forma amorfa o encontrarse en concentraciones por debajo del límite de detección.

En el caso del depósito de Pt, Figura 3.32.a, la posición de los picos para -0,5 y -0,8 V coinciden con la posición del Pt puro, como era esperado. El pico de Pt correspondiente a -0,8 V aparece con mayor claridad, lo que indicaría una mayor cristalinidad del Pt en la muestra. En efecto, el sobrepotencial de depósito aumenta el tamaño de partícula, Figura 3.21. Al introducir el ión  $Co^{+2}$  en la disolución se observa un desplazamiento de los picos en algunas muestras. La Figura 3.32.b ( $[Co^{+2}]=0,1$  M) muestra que para un potencial de depósito de -0,5 V se obtiene un desplazamiento que parece indicar la existencia de la aleación  $Pt_3Co$  (ficha JCPDS 29-499). El depósito a -0,8 V presenta un difractograma con un pico no bien definido que sugiere la existencia de Pt, pero no la de Co en estado cristalino. Por otro lado, la Figura 3.32.c recoge los resultados para  $[Co^{+2}]=0,5$  M. En ella es destacable que para -0,5 V se vuelve a repetir un desplazamiento del pico, aunque no en la magnitud que corresponde a la aleación  $Pt_3Co$ . Sugiere, bien la presencia de una mezcla Pt y  $Pt_3Co$ , o bien una aleación con menor proporción

de Pt. El depósito a -0,8 V presenta un difractograma poco definido, que no obstante, parece similar al obtenido a -0,5 V.

En la Figura 3.33 se analizan con mayor detalle las señales correspondientes a  $[\text{Co}^{+2}] = 0,1 \text{ M}$  y  $V_{\text{dep}} = -0,5 \text{ V}$ . En la subfigura (a) se observa que el desplazamiento ocurre para todas las líneas de difracción, como es de esperar en la formación de aleaciones y soluciones sólidas [20]. En la Figura 3.33.b se comparan los electrodepositos a -0,5 V en presencia y ausencia de Co, junto con el difractograma del catalizador comercial. Aquí se observa con claridad el desplazamiento mencionado, así como la diferencia de anchura de los picos de las muestras electrodepositadas frente al catalizador comercial.

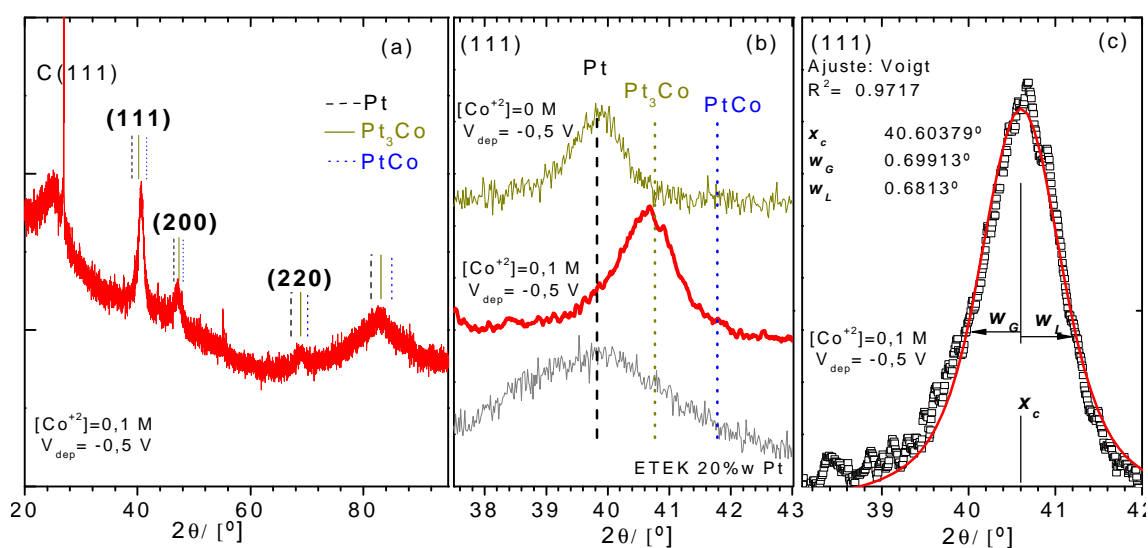


Figura 3.33. (a) Difractograma completo para las condiciones  $[\text{Co}^{+2}] = 0,1 \text{ M}$ , voltaje de depósito -0,5 V con identificación de líneas de difracción para Pt, Pt<sub>3</sub>Co y PtCo. b) Para el plano (111), comparación entre muestra en a), muestra con  $[\text{Co}^{+2}] = 0 \text{ M}$ ,  $V_{\text{dep}} = -0,5 \text{ V}$  y catalizador comercial E-TEK. c) Ajuste, para el plano (111), del difractograma a una curva de Voigt para cálculo del tamaño de cristal medio.

El cálculo del tamaño de cristal se detalla en la Figura 3.33.c. Se ha ajustado el pico (111) de la muestra representada en a) a una función de Voigt. En la figura se dan los resultados de la abscisa de pico,  $x_G$ , de la semianchura de pico gaussiana,  $w_G$ , y de la semianchura de pico lorentziana,  $w_L$ . Se tomó  $w_L$  como semianchura de pico para los cálculos subsiguientes. Los cálculos efectuados a partir de la ecuación de Scherrer [20] revelaron un tamaño medio de grano de 5 nm para la aleación y 6 nm para el depósito de Pt. El mismo tratamiento arroja un valor de alrededor de 2,5 nm para el catalizador comercial.

Con objeto de estimar la proporción atómica Pt-Co presente en las muestras, se procedió al cálculo del parámetro de red. La precisión que puede alcanzarse con este método es de 0,001 Å, aproximadamente un 0,03% si se tiene en cuenta que la mayoría de las sustancias

metalúrgicas presenta un parámetro de red entre 3 y 4 Å [20]. A partir del parámetro de red se puede deducir la composición de la muestra, utilizando la regla de Vegard:

$$a_{\text{PtCo}} = a_{\text{Pt}} - 0,380 \cdot C$$

Donde  $C$  es la proporción de Co en la muestra. Utilizando como parámetro de red para Pt metálico:  $a_{\text{Pt}} = 3,924 \text{ Å}$ , y como parámetro de red para Co metálico:  $a_{\text{Co}} = 3,544 \text{ Å}$ , y tomando los valores de los picos correspondientes a los planos (111), (200) y (220) de la Figura 3.33.a se obtiene una estimación del parámetro de red de  $a_0 = 3,856 \text{ Å}$ , que predice una composición para la aleación de  $\text{Pt}_{0,82}\text{Co}_{0,18}$ , próxima a la relación Co/Pt medida por EDAX (Figura 3.26), mientras que para el electrodeposición de Pt ( $[\text{Co}^{+2}] = 0 \text{ M}$  y  $V_{\text{dep}} = -0,5 \text{ V}$ ) se obtiene un valor de  $3,918 \text{ Å}$ , frente al teórico de  $3,924 \text{ Å}$  para Pt. En la Tabla 3.7 se recoge el resumen de la información obtenida tras el cálculo del tamaño medio de cristal y la composición tras la obtención del parámetro de red mediante la ecuación de Nelson-Riley y la ley de Vegard.

Se muestra en la columna de la derecha el cálculo del área expuesta a partir de la fórmula

$$S = \frac{6000}{r \cdot d} \quad (3.1)$$

Donde  $S \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$  es el área específica,  $r \text{ (=21,4 g·cm}^{-3} \text{ para el Pt y } 21,1 \text{ g·cm}^{-3} \text{ para la aleación } \text{Pt}_{0,82}\text{Co}_{0,18})$  es la densidad de la muestra, y  $d \text{ (nm)}$  es el tamaño de cristal medio calculado. Se asume que las partículas son semiesféricas y que el tamaño de cristal coincide con el tamaño de partícula. La primera de las hipótesis es una aceptable aproximación de la realidad para un catalizador comercial soportado sobre carbono, aunque no lo es tanto para el caso de electrodeposición, según se desprende de las imágenes de SEM tomadas sobre carbono vítreo, apartado 3.1.5.1. La hipótesis de partículas monocristalina es aproximada para las partículas menores, de pocos nanómetros, mientras que en las mayores se dan varias estructuras cristalinas, como se apreció en las imágenes obtenidas por TEM sobre electrodos, apartado 3.2.3.1. Esta hipótesis, por lo tanto, asume el menor valor de  $d$  posible tras las evidencias experimentales, por lo que la ecuación (2.3) proporciona una cota máxima del valor real.

La Tabla 3.7 recoge el resumen de los cálculos mencionados en este apartado. Por comparación con los valores de área específica medidos a partir de la carga de desorción de H y por integración de la corriente faradaica, Tabla 3.2, la fórmula (2.3) proporcionó valores un orden de magnitud por encima. Teniendo en cuenta que el primer método tiende a representar una cota inferior, debido principalmente a la sobrestimación de la cantidad de Pt depositado, es razonable pensar que el valor real se encontrará contenido entre los valores resultantes de ambos métodos.

Tabla 3.7. Tamaño de cristal medio, composición obtenidos a partir de DRX y área específica estimada a partir de la ecuación ( 2.3) para las muestras preparadas en las condiciones de electrodeposición indicadas y para el catalizador comercial E-TEK 20% w Pt.

Ensayo	[Co <sup>+2</sup> ]/M	V <sub>dep</sub> (V)	Pt/Pt-Co	Tamaño de cristal medio (nm)	Composición Vegard	Área (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
1	0	-0,5	Pt	6	Pt	46,7
3	0,1	-0,5	Pt-Co	5	Pt <sub>82</sub> Co <sub>18</sub>	56,8
E-TEK	--	--	Pt	2,4 [17]	Pt	116

### 3.1.6 Estudio de la actividad electrocatalítica de electrodepositos de Pt y Pt-Co con electrodo rotatorio

Los electrodos preparados de acuerdo a la Tabla 3.7 fueron sometidos al estudio de su actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno (RRO), utilizando la técnica de electrodo rotatorio de disco (ERD). Tras su preparación, los electrodos fueron lavados con agua destilada en un baño ultrasónico, para a continuación incorporarlos al montaje de ERD y realizar las experiencias recogidas más adelante. Las condiciones elegidas para la realización de los ensayos fueron: velocidad de barrido de 50 mV·s<sup>-1</sup>, que garantiza una corriente de doble capa baja, además de dificultar procesos lentos que alteran los electrodos, como corrosión del sustrato y contaminación del platino, dando lugar a voltametrías deformadas en el rango de potenciales donde la intensidad está controlada por la difusión de O<sub>2</sub>. Este efecto se observó cuando la velocidad de barrido utilizada estaba por debajo de los 50 mV·s<sup>-1</sup>. La velocidad de rotación seleccionada fue de  $w = 2000$  rpm y los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente en una disolución H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M saturada en O<sub>2</sub>.

La Figura 3.34 recoge una serie de voltametrías de RRO obtenidas sobre electrodeposición de Pt y de Pt-Co. En concreto, se muestran los electrodos de Pt preparados mediante distinto número de pulsos a dos potenciales distintos, -0,2 y -0,8 V (Figura 3.34.a y b). En la Figura 3.34.c se comparan los electrodos preparados por medio de 30 pulsos con el disco de Pt. Finalmente en Figura 3.34.d se muestran los mismos resultados para el codepósito de Pt y Co. Además, se añaden en la Figura 3.34.c y d la señal obtenida por el sustrato de carbono vítreo sin ser sometido a electrodeposición (G.C.) y a modo de comparación, la señal obtenida por un electrodo de disco de Pt policristalino comercial (Pt poli). En la figura se muestran los barridos anódicos y catódicos, apreciándose cierta histéresis en los mismos, que serán objeto del capítulo de Discusión de esta tesis, apartado 4.2.1.

Las voltametrías presentan una primera zona, para potenciales más positivos de unos 0,7 V, en la cual la corriente de reducción es independiente de  $w$ , ajustándose a la ecuación de Tafel (ecuación ( 3.2)). A potenciales más catódicos, aproximadamente por debajo de 0,4 V, la corriente es proporcional a  $w^{1/2}$ , como predice la ecuación de Levich [21]. En esta zona la

corriente está limitada por el transporte difusivo de  $O_2$  al electrodo, siendo la resistencia de transferencia electrónica mucho menor. A potenciales intermedios se desarrolla un régimen mixto. De la Figura 3.34 se observan algunas características: (i) las corrientes límites de difusión no alcanzan, en los electrodos preparados, la obtenida por el disco de Pt comercial; (ii) las corrientes de difusión depende del número de pulsos, aunque en el caso de  $-0,8$  V (Figura 3.34.b) no aparece claramente reflejado y (iii) que el potencial de depósito influye tanto para el caso de Pt como el de codepósito, con una mayor corriente en el caso de  $-0,2$  V en ambos casos.

La razón de que los electrodos preparados no alcancen la corriente límite de difusión predicha por la ecuación de Levich puede ser impurezas adsorbidas sobre la superficie del Pt o bien procesos paralelos sobre el sustrato que dificulten la RRO sobre las partículas. Sin embargo, en el apartado 4.2.2 de la Discusión de esta tesis se propone como causa principal la morfología particulada de los electrodos y se comprueba mediante la propuesta y aplicación de un modelo teórico para electrodo particulado bajo las condiciones de disco rotatorio.

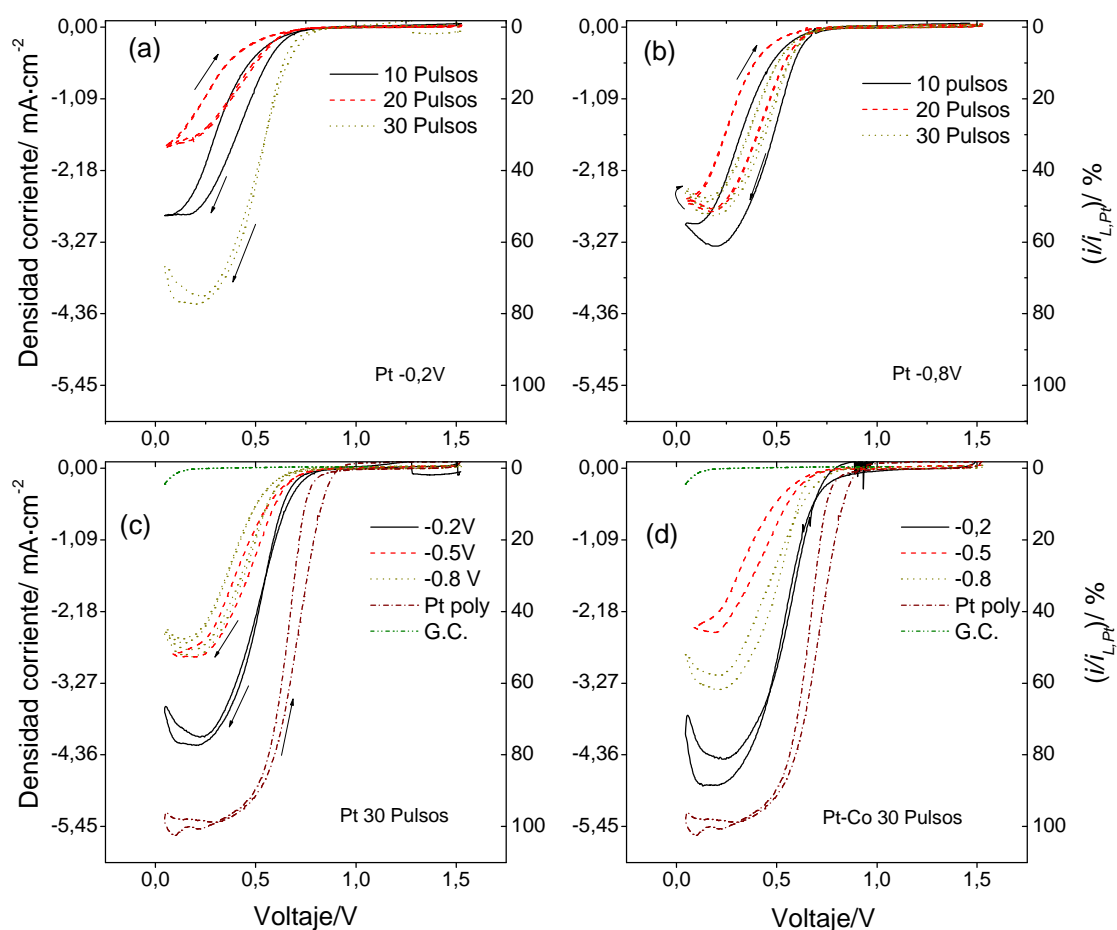


Figura 3.34. Voltametrías de reducción de oxígeno de electrodos preparados sobre carbono vítreo. Velocidad de barrido  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . a) Voltametrías correspondientes al electrodeposición de Pt a  $V_{dep} = -0,2$  V preparados a 10, 20 y 30 pulsos, b) ídem para  $-0,8$  V. c) comparación entre electrodeposiciones de Pt preparados tras 30 pulsos a  $-0,2$ ,  $-0,5$  y  $-0,8$  V frente a un electrodo de

Pt policristalino (Pt Poli) y un electrodo de carbono vítreo sin electrodeposición (G.C), d) ídem a c) para codepósito de Pt-Co.  $i_{L,Pt}$ : corriente límite alcanzada por Pt poli ( $5,45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Del análisis de dichas voltametrías se puede obtener información sobre la cinética de la RRO sobre los electrodos. Este análisis es aplicable en un rango intermedio de potenciales para el que el sobrepotencial para la RRO sea suficiente como para poder despreciar la contribución de la reacción opuesta de oxidación de  $\text{O}_2$ , la intensidad de corriente de la RRO sea suficientemente elevada respecto de otras corrientes (doble capa, corrosión de sustrato), y en el cual no exista limitación por transporte de masa. Para la RRO, con  $E^0 = 1,23 \text{ V}$  a  $298 \text{ K}$  y muy irreversible, dichas condiciones se dan aproximadamente por debajo de  $0,8 \text{ V}$  hasta potenciales en los cuales el régimen mixto no contenga una contribución importante por limitación de la difusión de  $\text{O}_2$ . A partir de los tramos lineales (ajustados a la ecuación de Tafel, ecuación (3.2)), se puede determinar  $b$ , la pendiente de Tafel, que contiene información sobre el número de electrones intercambiados en la reacción en el paso limitante y sobre el coeficiente de transferencia  $a$ :

$$h = \frac{2,3RT}{anF} \log(i_0) - \frac{2,3RT}{anF} \log(i) \equiv a - b \log(i) \quad (3.2)$$

Donde  $h$  representa el sobrepotencial,  $a$  es el coeficiente de transferencia,  $n$  es el número de electrones intercambiados e  $i_0$  es la corriente de intercambio. Con objeto de eliminar la limitación por difusión, es de utilidad la representación de la intensidad cinética,  $i_k = i \cdot i_L / (i_L - i)$  frente al potencial de barrido, donde  $i$  es la densidad de corriente e  $i_L$  la corriente de difusión límite alcanzada.

En la Figura 3.35 se representa en escala logarítmica  $i_k$  frente al potencial, para los casos de electrodeposición de Pt y codepósito de Pt-Co, así como para el caso de depósito de Pt a  $-0,8 \text{ V}$  tras síntesis de 10, 20 y 30 pulsos (a). En la Tabla 3.8 se reflejan los valores de la pendiente de Tafel obtenidas mediante ajuste de los tramos rectos de las curvas. Se añade la curva correspondiente a la RRO sobre electrodo de Pt policristalino y sobre el sustrato de carbono vítreo (GC). En todos los casos se observan distintas pendientes entre el rango aproximado  $0,75 \text{ V} \div 0,6 \text{ V}$  frente a valores más catódicos de  $0,6 \text{ V}$ . Una doble pendiente de Tafel ha sido reportada por distintos autores [22,23,24,25]. Se observa una dependencia de la pendiente de Tafel con las condiciones de electrodeposición estudiadas (número y potencial de pulsos). Ello refleja una variación en la actividad electrocatalítica de los depósitos.

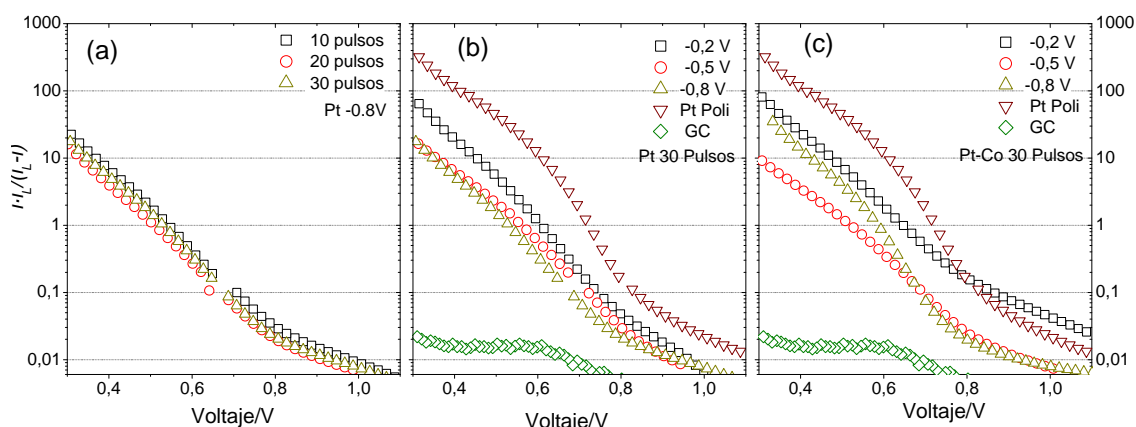


Figura 3.35. Representación logarítmica de la densidad de corriente de los barridos catódicos en la Figura 3.34.b, c y d respectivamente.  $i_L$ : densidad de corriente límite alcanzada.

Tras los experimentos descritos, a modo de resumen, se ha confeccionado la Tabla 3.8 con los principales resultados de los electrodos ensayados, obtenidos tras su análisis morfológico por SEM ( $N$ ,  $A_{SEM}$ ,  $r_0$ ) y determinación por desorción de H del área de Pt electroactiva, presentados en la Tabla 3.4, y del análisis de su actividad para la RRO mediante el montaje de ERD.

Tabla 3.8. Datos característicos de electrodos de Pt y Pt-Co depositados sobre carbono vítreo mediante pulsos de potencial: voltaje de depósito ( $V_{dep}$ ), número de pulsos ( $n_p$ ), densidad de partículas a partir de las imágenes de SEM ( $N$ ), porcentaje de área cubierta a partir de las imágenes de SEM ( $A_{dep}$ ), tamaño medio de partícula a partir de las imágenes de SEM ( $r_0$ ), área de platino determinada a partir de desorción de hidrógeno ( $A_H$ ), e  $i_L$ , densidad de corriente límite de difusión en % frente a la obtenida mediante la ecuación de Levich ( $5,45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) medida con ERD en una disolución  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M saturada de  $\text{O}_2$  a temperatura ambiente.

Pt/Pt-Co	$V_{dep}/\text{V}$	$n_p$	$10^8 N/\text{cm}^{-2}$	$A_{SEM} \%$	$r_0/\text{nm}$	$A_H \%$	$i_L \%$	$b/\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$
Pt	-0,2	30	146,5	5,7	$17 \pm 8$	27	82	133
Pt	-0,5	30	27,5	2,2	$19 \pm 8$	18	61	145
Pt	-0,8	30	8,0	4,0	$37 \pm 18$	11	50	149
Pt	-0,8	20	439,7	3,0	$8 \pm 4$	16	50	145
Pt	-0,8	10	1 144,5	11,0	$12 \pm 5$	37	60	158
Pt-Co	-0,2	30	469,3	19,4	$18 \pm 11$	38	88	168
Pt-Co	-0,5	30	27,5	9	$19 \pm 8$	24	63	161
Pt-Co	-0,8	30	7,6	3	$39 \pm 18$	14	61	100

La representación gráfica de los datos contenidos en la tabla anterior se presenta en la Figura 3.36 para el depósito de Pt y en la Figura 3.37 para el electrodeposición de Pt-Co. De la Figura 3.36.a y c y de la Figura 3.37.a se desprende que a potenciales más catódicos de depósito menor es el área y el número de partículas, mientras que el tamaño de partícula aumenta. En las Figura 3.36.b y d., para el depósito de Pt, se muestra la influencia del número de pulsos sobre los parámetros anteriores, resultando en una mayor área,  $N$  e  $i_L$ , pero un menor tamaño medio de partícula ( $r_0$ ) a menor número de pulsos.

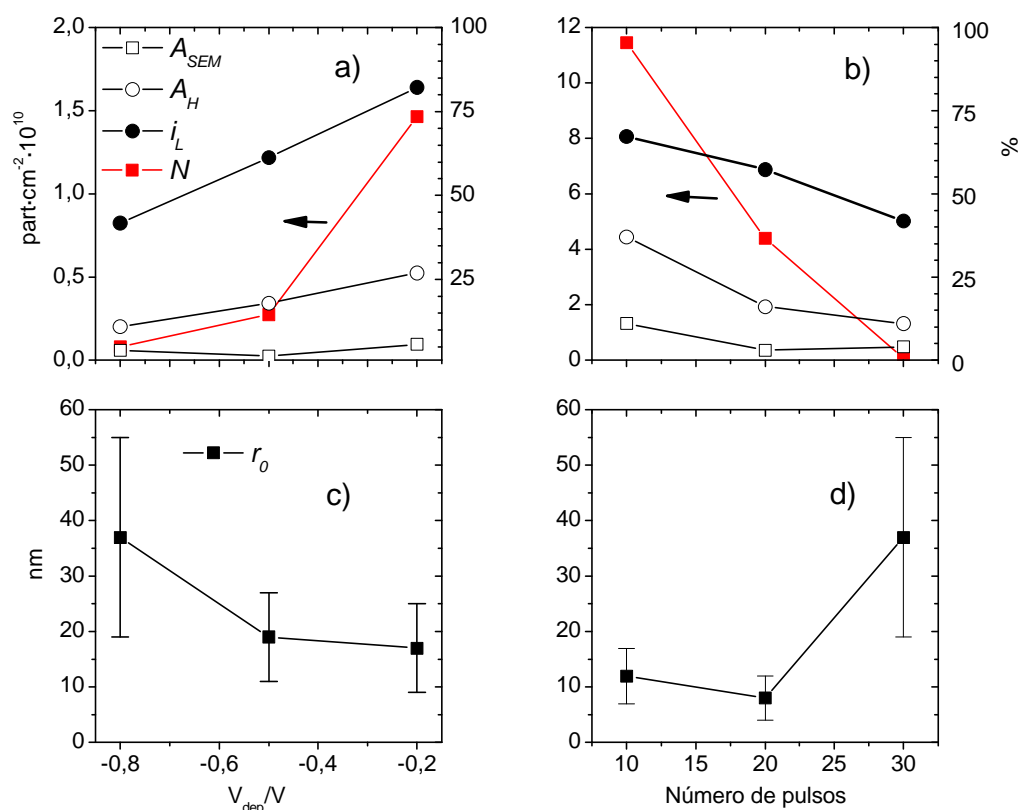


Figura 3.36. Para el electrodepósito de Pt por pulsos de potencial sobre carbono vítreo: a) y b) densidad de partículas ( $N$ ), área (2-D) medida a partir de las imágenes de SEM ( $A_{SEM}$ ), área de Pt expuesta (3-D) medidas a partir de la desorción de H ( $A_H$ ), corriente de difusión como porcentaje de la corriente teórica dada por la ecuación de Levich ( $i_L$ ). c) y d) tamaño medio de partícula obtenido por SEM ( $r_0$ ). Se representan frente al potencial de depósito en (a, c) y frente al número de pulsos en (b, d).

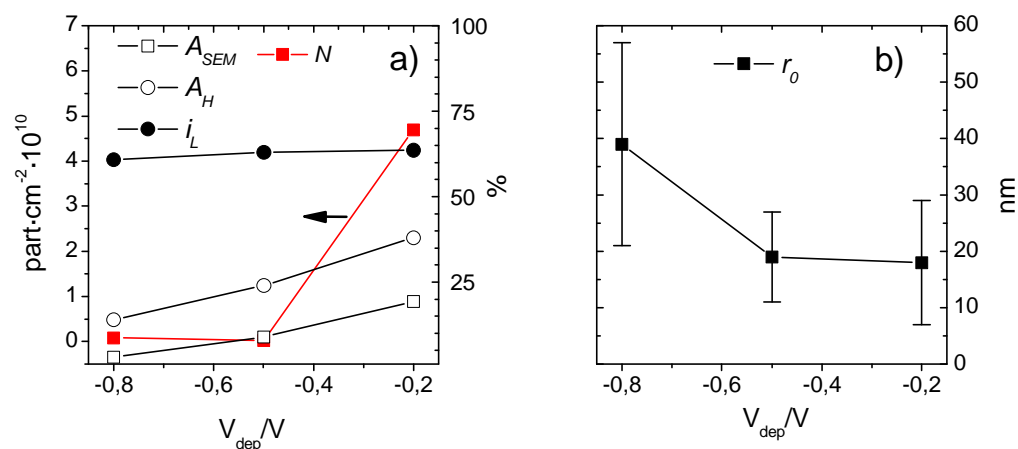


Figura 3.37. Para el electrodepósito de Pt-Co por pulsos de potencial sobre carbono vítreo, frente al potencial de depósito: a) densidad de partículas ( $N$ ), área (2-D) medida a partir de las imágenes de SEM ( $A_{SEM}$ ), área de Pt expuesta (3-D) medidas a partir de la desorción de H ( $A_H$ ),



corriente de difusión como porcentaje de la corriente teórica dada por la ecuación de Levich ( $i_L$ ).  
b) tamaño medio de partícula obtenido por SEM ( $r_0$ ).

### **3.2 Preparación de electrodos de Pt y PtCo electrodepositados para pilas tipo PEMFC**

Una vez llevados a cabo los estudios previos sobre las condiciones idóneas de electrodeposición de Pt y aleaciones Pt-Co distintos sustratos (Au, carbono vítreo y negro de carbón sobre Au), se procedió a poner a punto una metodología para la preparación de electrodos para pilas PEMFC por el método de electrodeposición. En este capítulo se describe el método seguido para la preparación de los electrodos y resultados de caracterización estructural, morfológica y composicional. Los distintos apartados describen, en primer lugar, la preparación de los sustratos comerciales de tela de carbón antes de ser electrodepositados (adición de una capa microporosa de negro de carbón seguida de una activación), posteriormente, el proceso de electrodeposición mediante la aplicación de dos distintos programas de potencial (pulsos o voltametría cíclica); y por último, los resultados de la caracterización a partir de DRX, SEM, TEM, XPS y XRF, junto a las técnicas utilizadas para determinar la cantidad de Pt depositada.

Existen diferencias importantes entre los sustratos anteriores y el estudiado en este capítulo. El sustrato para la preparación de electrodos es una capa microporosa de negro de carbón impregnado con un ionómero (Nafion®) para mejorar su conductividad protónica; dicha capa está depositada sobre una tela de carbono teflonada que le confiere hidrofobicidad por su parte posterior. El sustrato es, por lo tanto, algo más complejo que los estudiados anteriormente (Au, carbono vítreo y negro de carbón sobre Au) por su carácter microporoso tridimensional y mayor número de componentes, lo que puede dar lugar a variaciones en las condiciones de electrodeposición respecto al observado en los estudios previos. El valor de área a depositar ( $4 \times 4 \text{ cm}^2$ ) es asimismo mayor, por lo que la presencia de heterogeneidades en la superficie de electrodeposición es más probable.

#### **3.2.1 Preparación de los sustratos (capa difusora de gases)**

El sustrato de electrodeposición para la fabricación de los electrodos es al mismo tiempo la denominada capa difusora de gases del electrodo (ver 1.2.1). Las principales características que debe reunir la capa difusora de gases son: baja resistencia óhmica, estabilidad química y física ante las condiciones de operación, permeabilidad al gas reactivo, un grado de hidrofobicidad suficiente para una adecuada gestión del agua líquida producida y una elevada área electroactiva para favorecer una mejor dispersión del catalizador durante el proceso de electrodeposición. Los sustratos utilizados como punto de partida fueron telas comerciales de negro de carbón *ELAT LT 1200W Low Temperature*, con capa microporosa incorporada, cortadas en medidas  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  con un área activa de  $4 \times 4 \text{ cm}^2$ . En la Figura 3.38 se muestra una fotografía a la izquierda de un sustrato sin depositar.

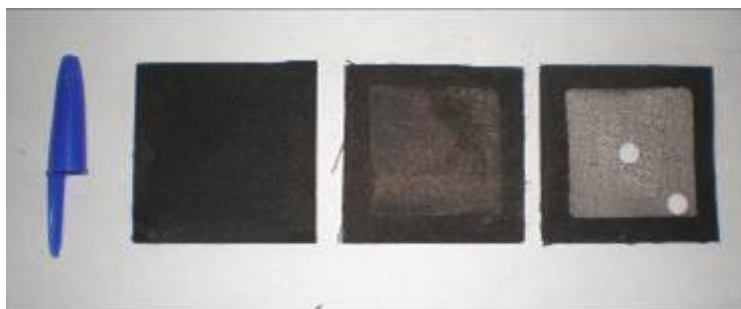


Figura 3.38. Fotografía de sustrato sin electrodepositar (izquierda), electrodepositado con distribución no uniforme de Pt en su superficie (centro) y electrodepositado con distribución uniforme (derecha).

Dicho sustrato cumple con los requisitos expuestos excepto por un valor relativamente bajo del área electroactiva, sin embargo, se encontró que ésta podía ser aumentada sin pérdida apreciable del resto de características requeridas. El proceso seguido para la preparación del sustrato consiste en la adición de una capa microporosa adicional y activación de la superficie.

### 3.2.1.1 Adición de la capa microporosa adicional

En una primera fase se añadió una capa microporosa de negro de carbón con Nafion® mediante pulverización. La composición de la tinta utilizada y el procedimiento se describió en 2.2.3. La representación esquemática de un corte transversal del sustrato utilizado en la preparación de los electrodos, tras la adición de la capa adicional puede verse en la siguiente figura:

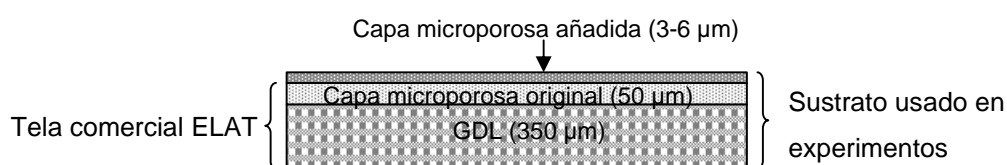


Figura 3.39. Representación de un corte transversal de los sustratos utilizados para la preparación de electrodos a partir de una tela comercial ELAT.

La Figura 3.40 contiene una imagen obtenida mediante SEM de un corte transversal de un sustrato con la capa microporosa adicional depositada (Figura 3.40.a) y un detalle que muestra el espesor de la misma (entre 3 y 6  $\mu\text{m}$  en general, Figura 3.40.b). El espesor depositado es pequeño frente al espesor de la capa microporosa de origen, por lo que el resto de las características originales de la tela no se vieron modificadas en gran medida.

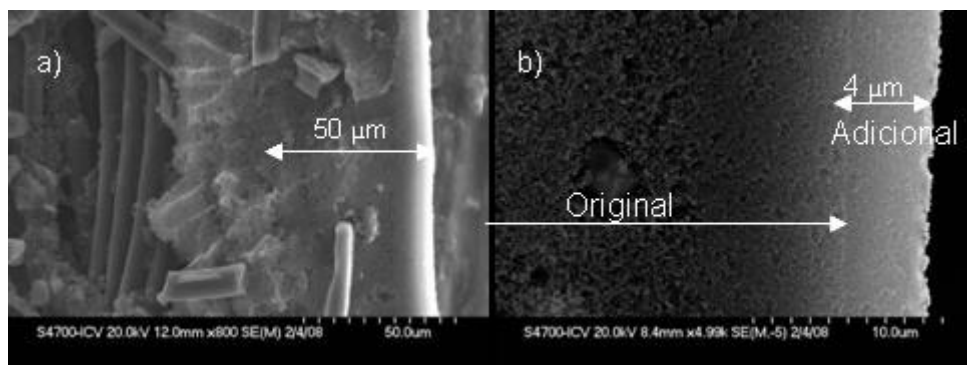


Figura 3.40. a) Sección transversal de la GDL comercial con capa microporosa depositada por pulverización y b) detalle de esta última (Adicional) frente a la capa microporosa original (Original).

La Figura 3.41 muestra cómo la rugosidad de la superficie aumentó tras el depósito de la capa microporosa adicional (Figura 3.41.b) respecto al estado original (Figura 3.41.a). La apariencia de la superficie de negro de carbón de esta última imagen parece indicar algún proceso de compactación durante la fabricación de las telas.

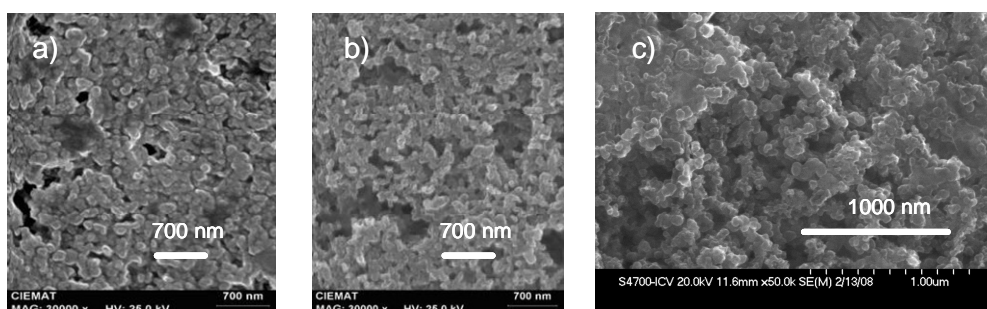


Figura 3.41. Imágenes de SEM de sustrato para electrodeposición a) sustrato original ELAT b) ídem con capa microporosa adicional y c) tras ser sometido a tratamiento de activación química.

Como consecuencia, el efecto de la capa microporosa adicional fue un aumento del área electroactiva disponible para actuar como sustrato durante el proceso de electrodeposición. En la Figura 3.42 se aprecia este efecto a partir del aumento de la corriente de doble capa en el sustrato con la capa adicional (*Sustrato + NdC*) frente al sustrato en su forma original (*Sustrato*).

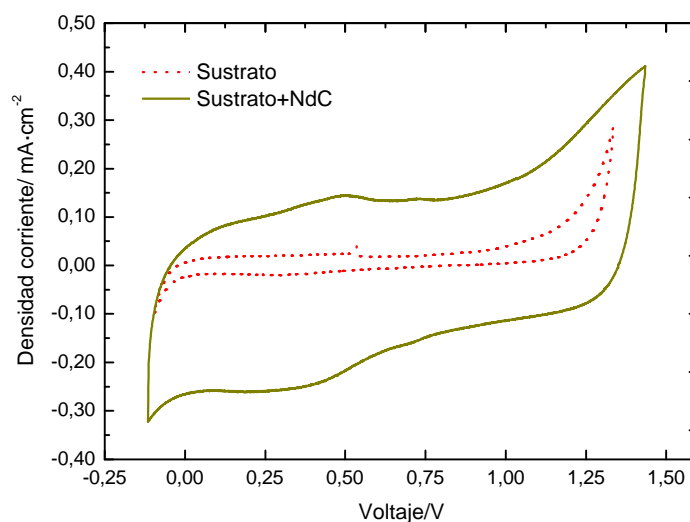


Figura 3.42. Voltametrías cíclicas de la GDL original (Sustrato) y con capa microporosa adicional no activada (Sustrato + NdC)

A continuación, con el objetivo de aumentar aún más el área electroactiva, se procedió a la activación de la superficie de negro de carbón.

### 3.2.1.2 Activación de los sustratos

La activación de las capas difusoras de gases comerciales con la capa microporosa adicional (en adelante sustratos) consistió en un tratamiento oxidante de la superficie del negro de carbón. Un tratamiento a potenciales oxidantes en medio líquido conlleva el aumento de grupos oxigenados en la superficie expuesta (grupos carboxílicos, lactonas, éteres, quinonas, etc) [5]. Esto provoca un aumento de la proporción O/C en la superficie oxidada, lo que conlleva una disminución de la hidrofobicidad de la misma. A menor hidrofobicidad, mejor penetración del electrolito y por lo tanto, una mayor área electroquímicamente activa. Sin embargo, un carácter demasiado hidrofílico dificulta durante el funcionamiento en monocelda PEMFC la gestión del agua producida en el cátodo, provocando la inundación del electrodo y una caída brusca del voltaje. Se seleccionaron dos tipos de tratamientos: activación electroquímica, mediante ciclos de potencial, y activación química, mediante ataque con ácido nítrico.

#### **Activación electroquímica.**

Los sustratos se sometieron a ciclos de potencial (0,05 a 1,2V) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M bajo borboteo de  $\text{N}_2$ , antes de proceder al electrodeposición. Durante la activación se registraron ligeros aumentos continuados de la intensidad de doble capa, indicando un aumento del área electroactiva a medida que el proceso avanzaba. El principal inconveniente que presenta este método es el largo tiempo consumido en la activación, que puede requerir varias horas. No obstante, este tipo de activación es deseable por el control fino sobre el área electroactiva

adicional obtenida, ya que se puede controlar el número de barridos y cada uno de ellos provoca un pequeño grado de oxidación adicional. La Figura 3.43 muestra la evolución de la señal durante los primeros 200 ciclos del proceso de activación para un sustrato. Los sustratos activados mediante este método fueron sometidos a una media de 1500 ciclos, hasta obtener un área electroactiva comparable a la obtenida por la activación química, lo que implicó un tiempo de activación de entre 10 y 12 horas. En la figura se aprecia la aparición de los picos de oxidación y reducción asociados a la quinona-hidroquinona, como evidencia de la oxidación superficial [5]

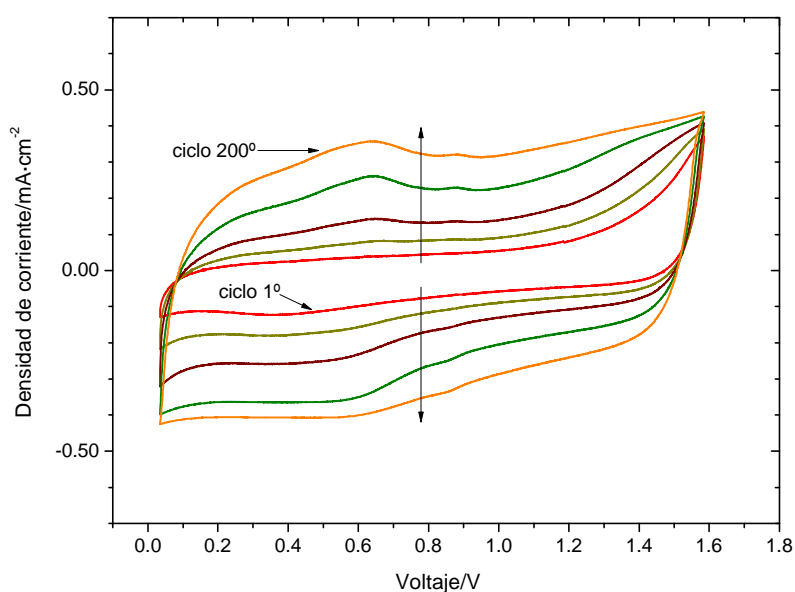


Figura 3.43. Evolución de la señal de voltametría cíclica en el proceso de activación electroquímica de los sustratos para electrodeposición.

### **Activación química.**

La activación mediante contacto con  $\text{HNO}_3$  concentrado permite la generación de grupos oxigenados en la superficie, al igual que la activación electroquímica [26,27]. Los sustratos se colocaron en contacto con  $\text{HNO}_3$  concentrado durante 5 segundos y a continuación se lavaron con agua destilada. Debido a la rápida oxidación de la superficie en este método, tiempos de exposición mayores provocaron una pérdida de hidrofobicidad completa de la tela, pasando el agua a su través y por ello invalidando el sustrato para la preparación de un electrodo. Este tipo de activación fue utilizado en un mayor número de electrodos por su rapidez y mayor área electroactiva disponible. La anterior Figura 3.41.c es la imagen obtenida por SEM de la superficie de un sustrato tras la activación química.

El aumento del área electroactiva respecto al sustrato sin activar se apreció con claridad a partir de la obtención de corrientes en experimentos de voltametría cíclica un orden de magnitud mayores, como se describe en el apartado siguiente.

En la Figura 3.44 se recoge una estadística de datos del factor de rugosidad medido tras la activación química y electroquímica de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 2.1.1.1. La activación electroquímica mostró una menor dispersión en el valor del área electroactiva obtenida que la activación química, lo que refleja el mejor control del proceso en el primer caso. En el caso de la activación química, un exceso de exposición al ácido provocó una pérdida completa del carácter hidrófobo de la tela, llegándose a un mojado total del espesor e inutilizando dicho sustrato para el electrodeposición. Estos sustratos se caracterizaron por su elevada rugosidad (“permeable”, en la figura).

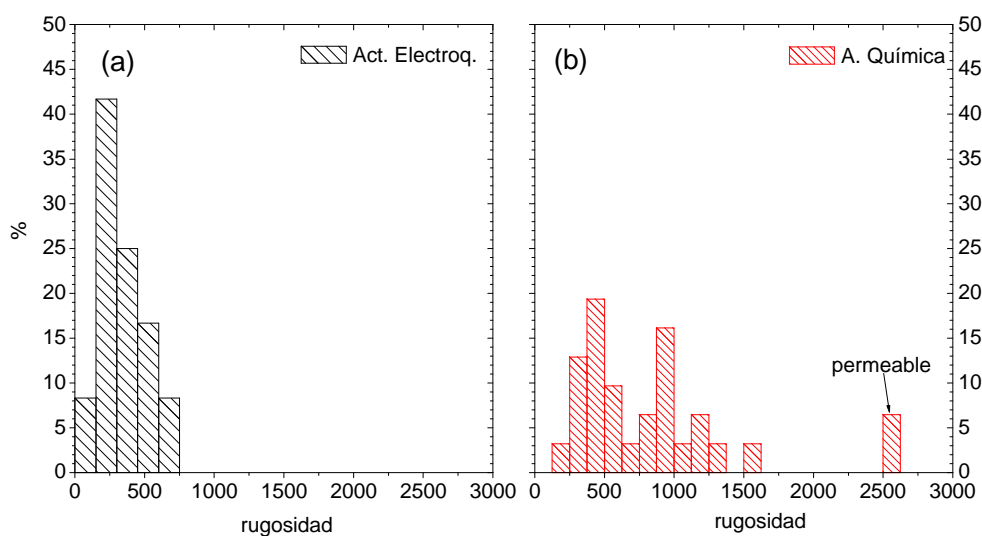


Figura 3.44. Distribución de los coeficientes de rugosidad obtenidos en sustratos tras la activación electroquímica (a) y química (b). La rugosidad está referida al área activa geométrica ( $15,1 \text{ cm}^2$ ).

Como resultado del proceso de preparación de las telas de carbón originales, mediante la adición de la capa microporosa adicional y activación, se partió de sustratos con un área electroactiva dos órdenes de magnitud superiores al área disponible original, aunque con áreas electroactivas comprendidas en un rango amplio.

### 3.2.1.3 Caracterización de los sustratos activados

Las propiedades superficiales de los sustratos activados fueron estudiadas mediante la técnica de XPS, especialmente indicada para estudios superficiales. De estos estudios se obtuvo información sobre el estado de oxidación del negro de carbón en la superficie del electrodo. Por otro lado se determinó el ángulo de contacto de una gota de agua como medida de su carácter hidrófobo. Ambos estudios se describen a continuación.

### Caracterización por XPS

En las Figura 3.45.a y b. se muestran los espectros de XPS correspondientes a la zona de energía de niveles C1s y O1s, respectivamente, para tres tipos de sustrato: sin activar, y activado química y electroquímicamente.

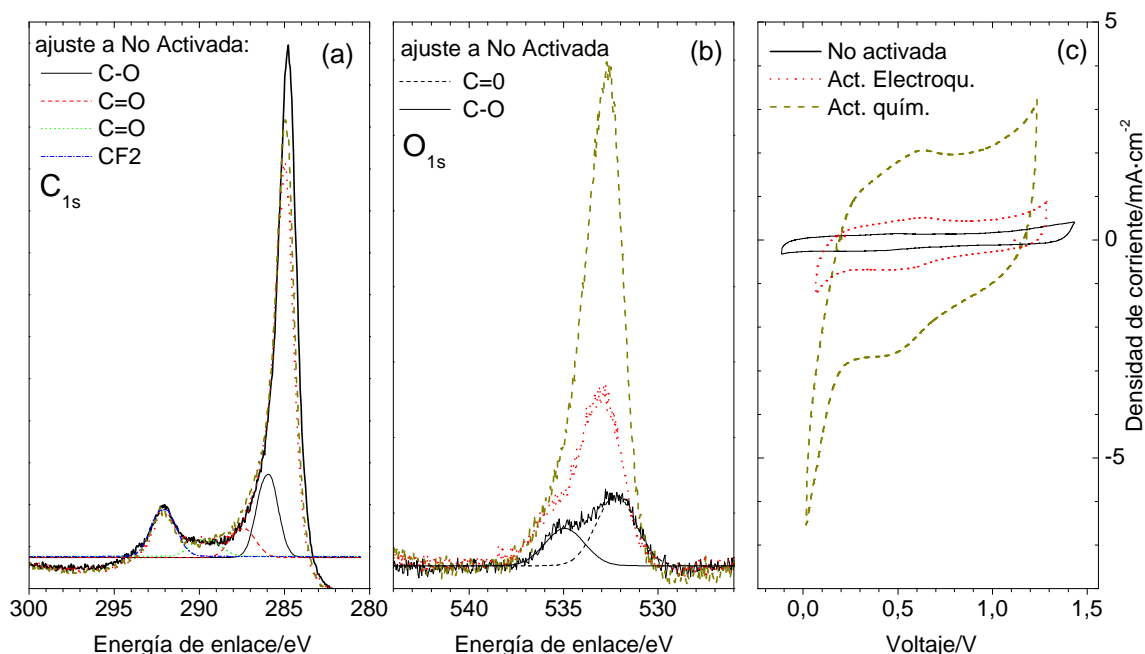


Figura 3.45. Resultados de espectrometría XPS en la región de energías de electrones C<sub>1s</sub> (a), y O<sub>1s</sub> (b), correspondientes a sustratos sin activar (No activada), activado electroquímicamente (Act. Electroqu.) y activado químicamente (Act. quím.). Se muestran en (a) y (b) las componentes de la deconvolución de la señal correspondiente a No activada. (c) Voltametrías cíclicas de los mismos sustratos en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M ( $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). La leyenda en (c) también aplica a (a) y (b).

Se observa que la señal asociada al enlace C-C/C-H ( $E_b = 285 \text{ eV}$ ) decrece en intensidad desde la no activada hasta la activada electroquímicamente. Por su parte, el pico asociado al grupo CF<sub>2</sub> ( $E_b = 292,1 \text{ eV}$ ) procedente del Nafion® añadido como ionómero a la capa de negro de carbón, no varía apreciablemente en las muestras, confirmado por el hecho de que la señal F<sub>1s</sub> (no mostrada), no presentó cambio alguno entre las tres. Se observa un cambio más significativo en las señales asociadas a enlaces de C y O, principalmente C=O ( $E_b = 532,6 \text{ eV}$ ), Figura 3.45.b. Puede decirse por tanto que el principal efecto de la activación es un crecimiento en la proporción superficial de grupos del tipo C=O, que es más importante en el caso de la activación química.

La Figura 3.45.c muestra las voltametrías cíclicas obtenidas en sendos casos. La corriente de doble capa y electroquímica es mayor tras la activación química, que presenta además una señal ligeramente irreversible de oxidación-reducción en 0,55 V, típica de grupos oxigenados sobre la superficie del carbón, como la quinona [5]. Esta señal aparece igualmente en el caso



de la activación electroquímica, aunque menos marcada. Según la literatura, la proporción de átomos de carbono disponibles en la superficie oxidados a quinona puede llegar a un 15% en experimentos de activación electroquímica de larga duración.[5].

Las energías de enlace de los distintos grupos funcionales utilizadas para la deconvolución de los picos fueron las recogidas en la Tabla 3.9. En ella se detallan los porcentajes de cada uno de los grupos funcionales calculados tras la deconvolución de la señal C1s. Se aprecia que la proporción de carbono no oxidado (C-C) disminuye con cualquiera de los tratamientos de activación y que aumenta la proporción de carbonos enlazados con oxígeno (C=O y C-O). La proporción de C-O aumenta ligeramente, mientras que la correspondiente al grupo C=O lo hace alrededor de un 5%, este aumento es ligeramente más acusado en la activación electroquímica. Se observa tras la activación un ligero aumento de la proporción de la señal CF<sub>2</sub> (señal asignada al Nafion® presente en la composición de la capa microporosa añadida, ver apartado 2.2.3), y atribuible a una mayor porosidad en las primeras capas del negro de carbón tras los tratamientos de activación, como se desprende de las imágenes de SEM de la Figura 3.41.

Tabla 3.9. Energías de enlace de grupos funcionales de C<sub>1s</sub> y O<sub>1s</sub> y porcentajes encontrados tras la deconvolución de la señal C1s en sustratos no activado, activado electroquímicamente y activado químicamente.

Grupo funcional	Energía de enlace O <sub>1s</sub> / eV	Energía de enlace C <sub>1s</sub> / eV	No Activado %	Act. Electroqu. %	Act. Quím. %
C=O	532,55	287,66	8,6	12,3	11,3
C-O	533,87	286,31	12	13,4	13,5
C-C/C-H	--	284,97	71	65,2	64,4
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	532,55	--	--	--	--
CF <sub>2</sub>	--	292,07	8,5	9,1	10,9

La tabla de composición relativa obtenida a partir de la deconvolución de los picos (mostrados en la figura para la muestra no activada), es la siguiente, Tabla 3.10:

Tabla 3.10. Porcentajes atómicos y relaciones atómicas para los sustratos no activado, activado químicamente y activado electroquímicamente, obtenidos a partir de la deconvolución de los distintos picos de la señal de XPS.

Muestras	F/%	O/%	C/%	S+N/%	O/F	O/C
No activada	19,7	3	76,4	0,9	0,15	0,04
Activada Electroquím.,	18,1	6,2	73,6	1,9	0,34	0,08
Activada quím.,	16,8	14,4	63,5	5,3	0,86	0,23

El aumento de grupos oxigenados provoca un aumento del porcentaje de O en las muestras activadas, con el aumento consiguiente de relaciones atómicas O/F y O/C. De los datos anteriores se puede concluir que la activación química conlleva una mayor oxidación de la

superficie del negro de carbón que la activación electroquímica en las condiciones ensayadas. Esto se debe a que el ataque con ácido nítrico concentrado es el más severo. Los sustratos activados así tienen mayor carácter hidrofílico, que aumenta la penetración del electrolito y por lo tanto permite que el electrodeposición tenga lugar en una mayor profundidad.

### ***Ensayos de hidrofobicidad: medición del ángulo de contacto***

El carácter hidrofóbico/hidrofílico de las telas activadas se comprobó mediante la medición del ángulo de contacto de una gota de agua sobre la superficie de los sustratos. Se observó que mientras que para la tela no activada este ángulo era de  $143^\circ$ , medido tras 20 minutos, Figura 3.46, para el caso de las telas activadas química o electroquímicamente la gota fue lentamente absorbida por la superficie, por lo que no fue posible definir un ángulo de contacto. Este efecto se observó incluso para los sustratos activados electroquímicamente con un reducido número de barridos, por lo que se deduce que la superficie del electrodo cambia su carácter de hidrofóbico a hidrofílico con rapidez. Puede decirse que el grado de activación del electrodo se distingue por la profundidad que alcanza su carácter hidrofílico, el cual puede variarse con los parámetros experimentales como son el número de barridos para activación electroquímica, y el tiempo y concentración del ácido, para activación química.

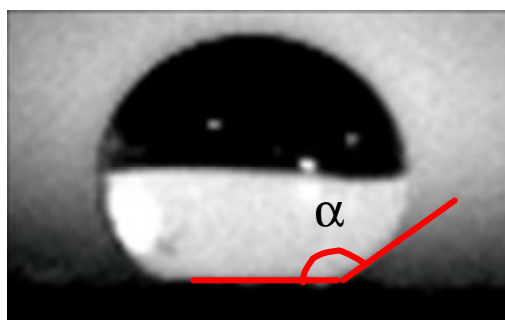


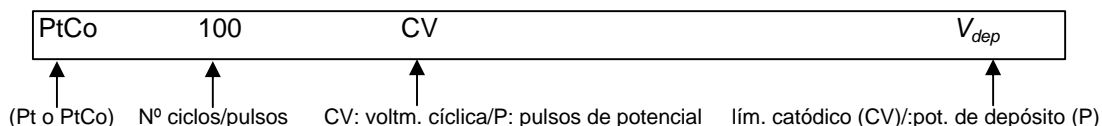
Figura 3.46. Gota de agua sobre un sustrato de tela de carbón sin activar, con ángulo de contacto. Tras la activación no fue posible definir un ángulo de contacto por absorción completa de la gota.

### **3.2.2 Preparación de electrodos**

Una vez sometidos los sustratos a los procesos de activación se procedió al electrodeposición sobre ellos de Pt y Pt-Co. A continuación se describe el procedimiento utilizado para la preparación de electrodos por electrodeposición para monoceldas de tipo PEMFC. Se han utilizado dos métodos: la voltametría cíclica y el depósito por pulsos. Los sustratos activados (Figura 3.39) se utilizaron para la preparación de electrodos de Pt y Pt-Co mediante electrodeposición. El depósito potenciostático de duración del orden de segundos [9,28] o la voltametría cíclica [12,14] son utilizados ampliamente para el depósito de películas delgadas de metales o aleaciones. Para la fabricación de electrodos de pilas de combustible PEMFC también ha sido utilizado [29,30]. En este caso se trata de obtener una capa superficial del

catalizador, Pt o Pt-Co, sobre la capa de difusión de gases, tal que permita el fácil acceso del oxígeno hasta la totalidad del catalizador, así como de los protones, manteniendo una alta utilización del mismo.

La denominación seguida en esta tesis para nombrar los electrodos preparados mediante voltametría cíclica o pulsos de potencial es:



Así, el electrodo PtCo100CV -0,5 V indica un electrodo de Pt-Co preparado mediante 100 barridos en voltametría cíclica con un límite catódico de -0,5 V, mientras que Pt2000P -0,8 V hace referencia a un electrodo de Pt preparado a partir de 2000 pulsos por pulsos de potencial a -0,8 V. Para referirse a electrodos preparados por voltametría o pulsos, sin especificar otras condiciones, únicamente se especificará el catalizador, como PtXXCV o PtCoXXP.

### **Depósito espontáneo (*electroless*)**

El depósito espontáneo (*electroless*) de Pt sobre superficies carbonosas y no carbonosas ha sido observado repetidamente [7,31,32]. El fenómeno *electroless*, en el caso de producirse apreciablemente de forma paralela al proceso de electrodeposición, dificultaría la determinación exacta de la cantidad de Pt depositado mediante los programas de potencial impuestos. En el caso del carbono, la presencia de grupos oxigenados en la superficie del carbón ha sido propuesta como la causa de este fenómeno. Grupos no completamente oxidados como aldehídos, alcoholes y cetonas pueden reaccionar con el agua para suministrar los electrones necesarios [7]. Por otro lado, algunos de los ensayos con balanza electroquímica, apartado 3.1.3.1, muestran que este tipo de depósito podría tener lugar sobre el negro de carbón utilizado.

Por esta razón, se llevaron a cabo pruebas para determinar la posibilidad de un depósito espontáneo (depósito *electroless*) de Pt sobre la superficie de sustratos activados. Para ello se pusieron los sustratos activados en contacto con los distintos baños de electrodeposición durante 30 minutos. Se comprobó que no había evidencia de la presencia de Pt por medio de SEM y EDAX. La misma experiencia con electrodos ya sometidos a un número reducido de ciclos o pulsos de potencial, donde la presencia de Pt podría facilitar un depósito *electroless*, tampoco mostró evidencias apreciables de este fenómeno, como un aumento en el tamaño o en el número de partículas de Pt ya existentes. De esta forma, concluimos que el depósito espontáneo de Pt antes o durante el proceso de electrodeposición no es apreciable sobre los sustratos de negro de carbón. El hecho de haberlo observado en algunos experimentos de balanza electroquímica debe explicarse, por tanto, porque el sustrato de Au de la balanza interviene por no estar perfectamente cubierto.

### 3.2.2.1 Voltametría cíclica

Las condiciones de depósito seleccionadas, basadas en los resultados obtenidos en el capítulo anterior 3.1 se resumen en la Tabla 3.11:

Tabla 3.11. Condiciones de electrodeposición utilizadas para la preparación de electrodos de Pt y Pt-Co por voltametría cíclica.  $V_{an}$  y  $V_{cat}$ : límites anódico y catódico de barrido en cada ciclo. Otras condiciones comunes:  $[H_3BO_3]=0,2$  M, temperatura ambiente, borboteo de  $N_2$

Catalizador	$[Co^{2+}]/M$	$[Pt^{4+}]/M$	$V_{an}-V_{cat}/V$	Nº ciclos	$v/mV \cdot s^{-1}$
Pt	0	0,001	0,05 - 0,9	100, 200	100
Pt-Co	0,5	0,001	-0,4-0,9 y -0,8 - 0,0	100,200	100

Se seleccionó una concentración de  $Co^{2+}$  de 0,5 M, al igual que las condiciones en las que se detectó la presencia de  $Pt_3Co$  en los análisis sobre sustrato de negro de carbón (ver 3.2.3.3). Una mayor concentración de  $Co^{2+}$  es necesaria para garantizar la abundancia relativa de iones  $Co^{2+}$  frente a la de  $Pt^{4+}$  en las inmediaciones del electrodo. Los límites de barrido ( $V_{an}$  y  $V_{cat}$  en la tabla) se seleccionaron para el Pt de forma que no se produjese la evolución del  $H_2$  durante el electrodeposición, mientras que para el caso de Pt-Co el límite catódico ( $V_{cat}$ ) debía ser suficiente para provocar la síntesis de la aleación  $Pt_3Co$ , incluyendo sobrepotenciales más allá del potencial termodinámico, mientras que el límite anódico debe permitir la disolución del Co metálico depositado pero no aleado. El número de ciclos se seleccionó tras experimentos previos en función de los límites de barrido. En general, 100 barridos permitieron una adecuada morfología de depósito (no formación de películas sobre la superficie) y el depósito de una cantidad de catalizador suficiente para permitir un buen funcionamiento en las pruebas en monocelda.

### Caracterización del proceso. Resultados de espectrometría de masas en líquido

A continuación se muestran los resultados del análisis del proceso de electrodeposición mediante la Espectroscopia de Masas en Medio Líquido, también llamada espectrometría con membrana para entrada de gases (*membrane inlet mass spectrometry*), apartado 2.1.4, así como las voltametrías típicas registradas antes, durante y después del electrodeposición.

#### Análisis del proceso de electrodeposición mediante Espectrometría de Masas en Medio Líquido (MIMS)

Como ya se ha mencionado, el proceso de electrodeposición sobre los sustratos de tela de carbón es complejo y puede involucrar reacciones paralelas, como la evolución de hidrógeno, que varían las condiciones de depósito y reducen la eficiencia faradaica, o bien la oxidación del sustrato, que resulta en la liberación de productos como el  $CO_2$ , CO o  $HCOOH$ . [33]. Algunos de ellos pueden interactuar con el catalizador electrodepositado, modificando su actividad para

catalizar la RRO. Por otra parte, la oxidación del soporte carbonoso en contacto con el Pt puede provocar que las partículas de catalizador se separen de la superficie del negro de carbón al perder su soporte, además de un aumento en el carácter hidrofílico de la capa de negro de carbón, como ya se ha explicado, que ocasiona un aumento del área electroactiva disponible [5].

Se llevaron a cabo experimentos en las condiciones de electrodeposición para Pt y Pt-Co con análisis simultáneo de los gases producidos en medio líquido. La técnica utilizada fue la Espectroscopia de Masas en Medio Líquido (MIMS). Dicha técnica, puesta a punto en el laboratorio de Pilas de Combustible del CIEMAT en colaboración con la empresa fabricante, *PFEIFFER*, permite la detección en tiempo real de los gases producidos en la superficie de un electrodo, haciéndolos pasar a través de una membrana que cubre el capilar para toma de muestras del espectrómetro de masas, sumergido en el electrolito de una celda electroquímica.

Durante experimentos de electrodeposición por voltametría sobre sustratos de células PEMFC, en contacto con electrolito acuoso  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M y borboteo de  $\text{N}_2$  simultáneo, se registraron las señales correspondientes a  $m/z=2$ , 28, 32 y 44, asociadas al  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$  respectivamente. En experiencias previas (no mostradas), los gases producidos en el contraelectrodo demostraron contribuir de forma apreciable a los gases detectados. Para evitarlo, se separó mediante una lámina de Nafion® el electrodo de trabajo, junto con el capilar, del contraelectrodo. La velocidad de barrido fue de  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  debido al tiempo de respuesta de la técnica.

Los resultados de dichas experiencias para  $m/z=2$ , 32 y 44 y las correspondientes señales de intensidad para el electrodeposición de Pt, Pt-Co y barridos en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M se muestran en la Figura 3.47. La señal de  $\text{H}_2$  ( $m/z=2$ , Figura 3.47.a) crece ligeramente a partir de -0,4 V para el caso de Pt y Pt-Co, aunque de forma mucho menos acusada que durante el barrido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M, donde comienza a crecer alrededor de -0,1 V y alcanza intensidades mayores. Este resultado se debe al mayor pH de las disoluciones de electrodeposición,  $\text{pH} = 3$ , aunque probablemente influya el carácter tamponante del ácido bórico ya explicado en 2.2.1. El comienzo de la evolución de  $\text{H}_2$  coincide con lo observado en la Figura 3.47.d.

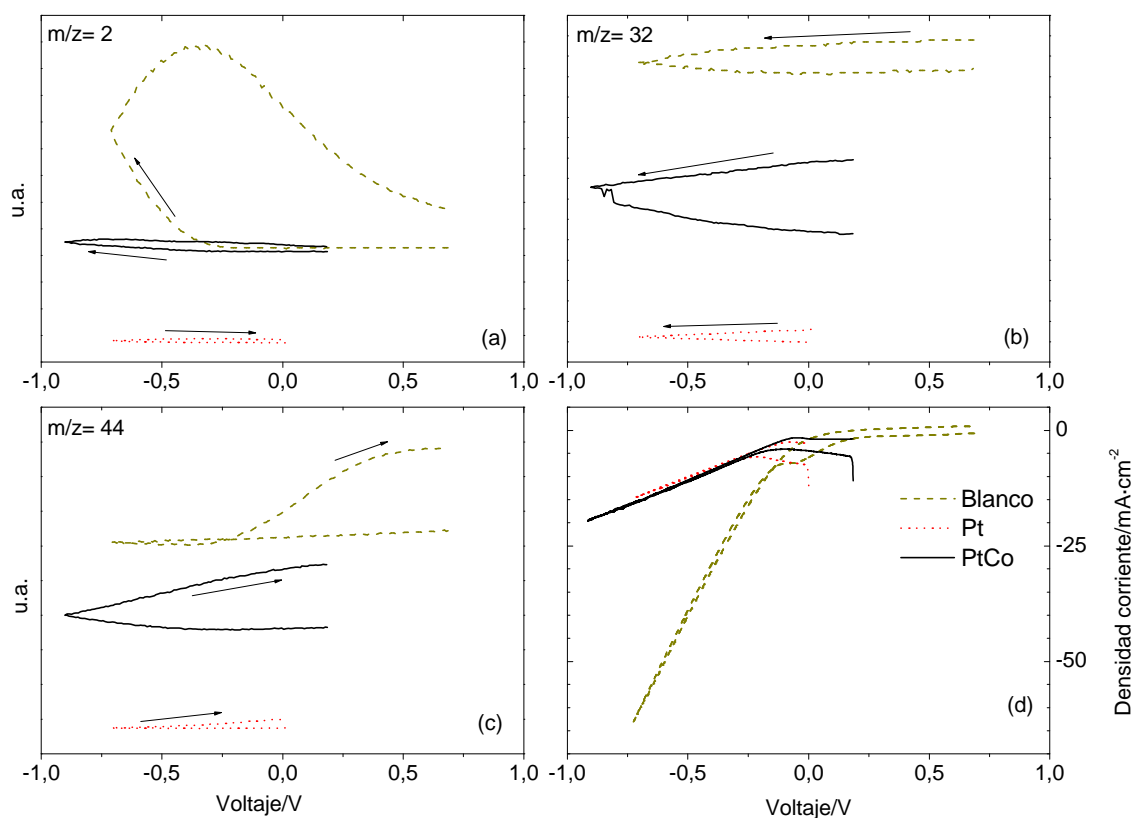
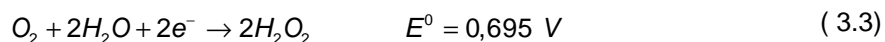


Figura 3.47. Resultados de MIMS sobre sustratos de electrodeposición (negro de carbón sobre tela de carbón), en electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M (blanco), y electrolitos para depósito de Pt  $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]=0,001$  M, y  $[\text{H}_3\text{BO}_3]=0,2$  M y PtCo  $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]=0,001$  M,  $[\text{H}_3\text{BO}_3]=0,2$  M y  $[\text{CoSO}_4]=0,5$  M. Las señales registradas corresponden a  $m/z=2$ , 32, 44 en a), b) y c) respectivamente. d) señal de intensidad de corriente en voltametría cíclica.

De la evolución del  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$ , ( $m/z=32$  y 44, Figura 3.47.b y c) se desprende la formación de  $\text{CO}_2$  por la subida de la señal de  $m/z=44$  y la bajada simultánea de la 32. La producción de  $\text{CO}_2$  comienza a potenciales negativos, y se ha explicado por una reducción incompleta del oxígeno residual en disolución, seguido de la oxidación del C con producción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ , según las reacciones ( 3.3) y ( 3.4) [33]:



La producción de  $\text{CO}_2$  en el caso del barrido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  comienza durante el barrido anódico, aunque su crecimiento es más acusado.

A partir de los resultados anteriores se deduce (i) que aumenta el sobrepotencial para la evolución de  $\text{H}_2$  en las condiciones de electrodeposición respecto del mismo proceso en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

(ii) el sustrato de negro de carbón sufre oxidación durante el proceso de electrodeposición. Esto conlleva un mayor mojado del electrolito a medida que avanza el proceso, que puede considerarse como la continuación del proceso de activación, mientras el electrodeposición tiene lugar.

#### **Voltametrías de electrodeposición características.**

Características de las voltametrías correspondientes al depósito de Pt y PtCo se muestran en la Figura 3.48.

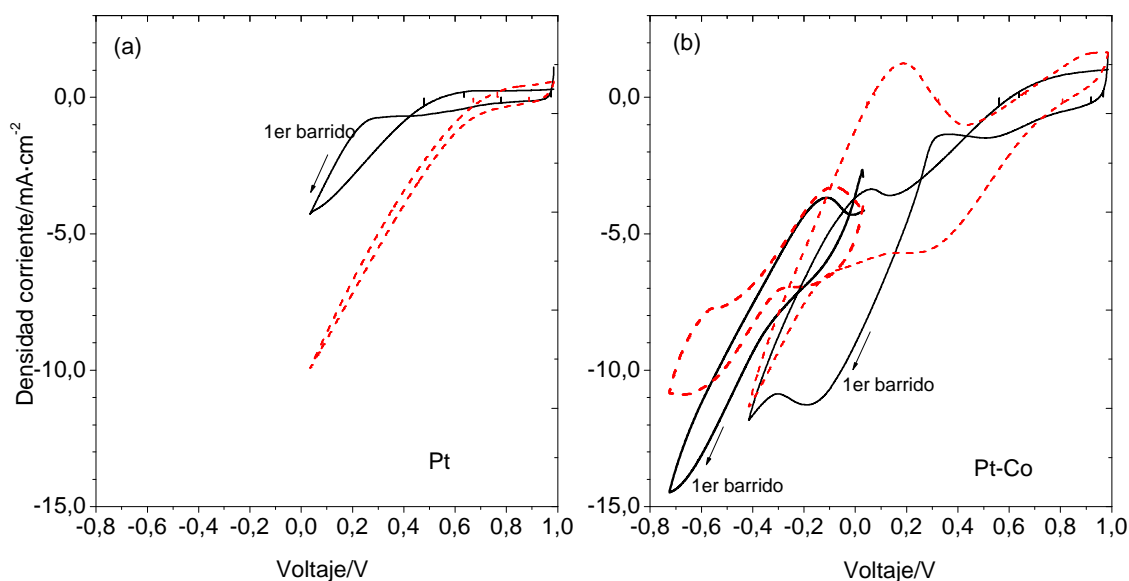


Figura 3.48. Voltametrías típicas de depósito de a) Pt y b) Pt-Co. Se muestran 1<sup>er</sup> y último barrido de 100 ciclos de electrodeposición. Para el Pt-Co se muestran además curvas con diferentes límites de barrido (-0,4 - 0,9 V y -0,8 - 0 V).

En el caso del depósito de Pt, Figura 3.48.a, el depósito comienza con alto sobrepotencial, a 0,3 V durante el primer barrido. Durante el barrido anódico el Pt continúa depositándose, en parte sobre el Pt ya presente, por lo que la corriente es mayor en valor absoluto hasta los 0,45 V. Tras este primer barrido, la señal de intensidad registrada evolucionó con rapidez (tras 4-6 barridos) hasta alcanzar la forma del último barrido (línea discontinua), en la que el depósito de Pt muestra un mínimo sobrepotencial, y comienza casi desde el potencial termodinámico. Este resultado sugiere una evolución inicial rápida del estado de la superficie, seguida de un periodo en el cual las condiciones de depósito son muy estables. Estos ciclos “estables” se caracterizan por un sobrepotencial bajo de depósito de Pt durante el barrido catódico. El depósito comienza alrededor de 0,6 V, seguido de un rango de potenciales en el cual la intensidad aumenta linealmente y donde no se aprecia limitación alguna por difusión de iones  $\text{PtCl}_6^{2-}$  hasta la superficie del electrodo. Este comportamiento continúa durante el barrido anódico. Debido al límite anódico escogido y según los resultados de la MIMS, la evolución de  $\text{H}_2$  no debería

contribuir apreciablemente durante esta fase. De este comportamiento se infiere que cada ciclo, salvo en el caso de los 5-6 primeros, contribuye de igual forma al depósito final.

El electrodeposición de Pt-Co se llevó a cabo bajo dos rangos de potenciales distintos:  $-0,4 \text{ V} \div 0,8 \text{ V}$ , *rango 1*, con el que se pretende no someter al sustrato a potenciales muy catódicos (menor formación de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ ) así como disolver durante el barrido anódico el Co metálico depositado pero no aleado. Las densidades de corriente en este caso son algo mayores que en el caso de depósito de Pt. La aplicación de este rango de potenciales no mostró evidencias de aleación alguna de Pt y Co en pruebas posteriores, ver 3.2.3, por lo que se seleccionó el rango de potenciales  $-0,8 \div 0 \text{ V}$ , *rango 2*, que impone condiciones más reductoras en la superficie del electrodo y disuelve parte del Co depositado, sin embargo, somete a la superficie del electrodo a condiciones más corrosivas como reflejan los resultados de MIMS (Figura 3.47). Las voltametrías de depósito correspondientes se muestran en la Figura 3.48.b. Al igual que para el depósito de Pt, se observa gran diferencia entre el primer barrido y los siguientes., con evolución de los ciclos hacia una forma “estable” que se mantiene hasta el final del proceso. En el caso del *rango 1*, durante el primer barrido se detecta el mismo sobrepotencial al depósito de Pt. Por otra parte, aparecen picos de reducción ( $-0,05 \text{ V}$ ) y oxidación ( $0,18 \text{ V}$ ) de cobalto, estando el primero en un potencial ligeramente más positivo que su potencial de reducción ( $E_{\text{Co}^{+2}/\text{Co}} = -0,2 \text{ V}$ ), como predice la termodinámica de la aleación  $\text{Pt}_3\text{Co}$  (ver 4.1.1), mientras que su oxidación coincide con los experimentos sobre Au y negro de carbón (Figuras en 3.1.2 y 3.1.3 respectivamente). En los electrodos preparados mediante barridos en el *rango 2* la producción de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , acorde a MIMS, debe representar una fracción no despreciable de la corriente medida. Se observa un pico en el barrido anódico en  $-0,1 \text{ V}$  que se asigna a la disolución parcial del Co depositado.

#### ***Voltametrías en $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pre y post- electrodeposición.***

Con objeto de estudiar los cambios en los electrodos, se sometieron a ciclados, en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M entre 0,05 y 1,3 V a  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  con borboteo de  $\text{N}_2$ , antes y después del proceso de electrodeposición. El objetivo del ciclado previo fue la detección y eliminación de contaminantes electroquímicamente activos así como estimar el área electroactiva de carbono de partida a partir de la corriente asociada a la carga de doble capa. Los ciclados posteriores al electrodeposición eliminaron restos de sustancias electroquímicamente activas, como Co depositado, a través de la completa oxidación de todo el cobalto no aleado y confirmaron la presencia de Pt en todos los electrodos. Estos resultados aparecen en la Figura 3.49.a y .b para el electrodeposición tras 100 ciclos de Pt y de Pt-Co (*rango 1* de potenciales, Tabla 3.11) respectivamente.



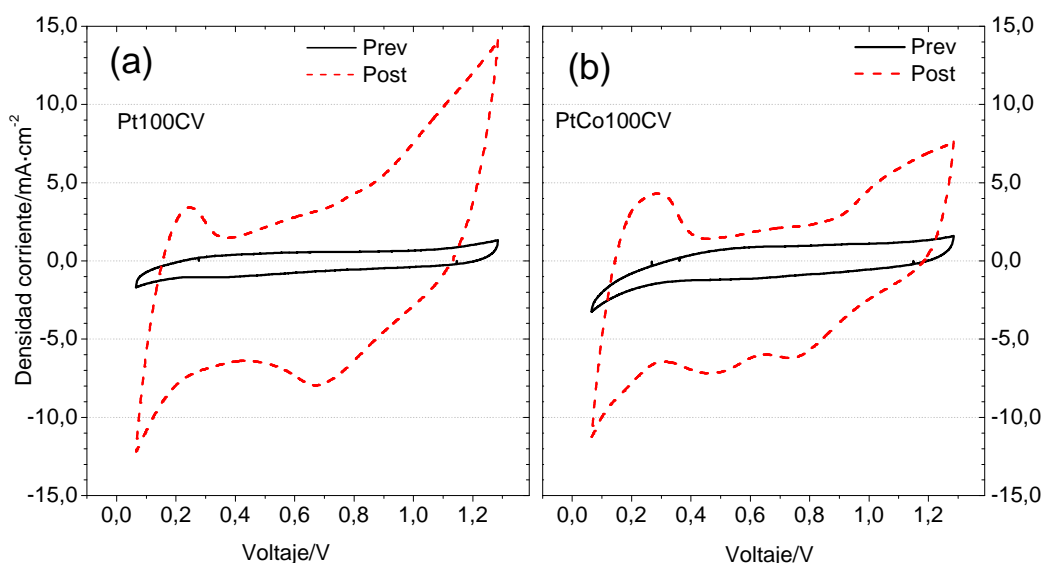


Figura 3.49. Voltametrías cíclicas anteriores (Prev) y posteriores (Post) al electrodepósito, en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M a  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para a) electrodepósito de Pt tras 100 ciclos, b) electrodepósito de Pt-Co tras 100 ciclos entre -0,4 y 0,9 V (rango 1, Tabla 3.11).

A partir de dicha figura se confirma lo expuesto en la Figura 3.44: el área electroactiva de partida previa al depósito, medida a partir de la intensidad de doble capa en las señales denominadas *Prev*, depende apreciablemente del proceso de preparación particular de cada sustrato. Esto indica la importancia de un perfecto control del proceso de preparación de los sustratos, tanto durante el depósito de la capa microporosa como de la activación. Se observa, a partir de las señales *Post*, un aumento en la corriente de doble capa. Esta es una evidencia de que el electrodo continúa oxidándose durante el electrodepósito, y por lo tanto, aumentando su carácter hidrófilo y su área electroactiva, como indicaba el análisis mediante MIMS. Todas las señales *Post* presentan una corriente de reducción superpuesta, que puede ser asociada a la reducción del  $\text{O}_2$  residual atrapado en los poros de la superficie o bien al aumento de la resistencia óhmica como consecuencia de la oxidación del sustrato.

En general, el aumento del número de ciclos hizo aumentar el área electroactiva de carbono y de Pt electrodepositado en todas las condiciones de electrodepósito.

Por otra parte, la presencia de Pt queda patente en estas señales de intensidad a partir de los picos de oxidación del Pt y reducción de óxidos y adsorción y desorción de H. Sin embargo, los voltamogramas *Post* no permitieron una medida fiable del área de Pt electroactivo expuesto. La aplicación del método de medida de la carga de adsorción/desorción de H se desestimó ante la dificultad para establecer una línea base y unos límites de integración adecuados en la mayoría de los electrodos. Dicha área se midió en el montaje de monocelda siguiendo un protocolo de ensayos ya descrito (ver 2.3.2)

### 3.2.2.2 Pulsos de potencial

La preparación de electrodos de Pt y Pt-Co mediante pulsos de potencial se llevó a cabo sobre sustratos preparados en las mismas condiciones que para la preparación mediante voltametría cíclica.

La aplicación de pulsos de potencial de duración de decenas o centenas de ms suele utilizarse para la síntesis de nano o micropartículas sobre superficies conductoras [34,35,36]. La síntesis por pulsos presenta algunas ventajas a priori sobre la voltametría cíclica: la aplicación de pulsos de potencial permite definir con precisión el potencial del sustrato durante el electrodepósito, mientras que una vez ajustado el proceso, el mayor número de pulsos necesario otorga un control más fino sobre la cantidad de materia depositada.

La elevada porosidad de la capa microporosa original y la añadida facilitan la creación de un régimen de transporte de masa controlado por la difusión, desde el seno de la disolución hasta el interior de los poros, cuando las especies son consumidas durante el proceso de electrodepósito. De acuerdo a la teoría sobre procesos electroquímicos en electrodos porosos homogéneos [37], la existencia de un gradiente de concentraciones y una elevada demanda de corriente eléctrica favorecen la no uniformidad de la velocidad de reacción en el espesor del electrodo. Así, la velocidad de reacción puede variar en profundidad, desde la interfaz líquido-electrodo hasta el contacto posterior electrodo-placa colectora. Por este motivo, el tiempo de pulso de electrodepósito se tomó  $t_{dep} = 50$  ms (mayor que el necesario para el reajuste de la corriente de doble capa, ver 4.3.2.1, y mucho menor que el necesario para establecer un perfil de concentraciones estacionario, del orden de segundos), con un periodo entre pulsos de 2 s al potencial de circuito abierto y agitación, con el objetivo de homogeneizar las concentraciones de los reactivos a lo largo de la estructura porosa del electrodo.

El mismo razonamiento basado en la termodinámica para la selección de voltajes en voltametría cíclica es aplicable para el electrodepósito por pulsos. Los voltajes de depósito ( $V_{dep}$ ) seleccionados para el codepósito Pt-Co fueron -0,2, -0,5 y -0,8 V. En los electrodos preparados a -0,2 V no se registró evidencia alguna de depósito de Co, por lo que no se muestran en lo sucesivo. El depósito de Pt se llevó a cabo con  $V_{dep} = -0,5$  V, con objeto de comparar con el codepósito Pt-Co. Los potenciales mencionados provocan la corrosión del carbón y la evolución de  $H_2$  sobre la superficie del electrodo, como muestran los resultados MIMS (Figura 3.47), lo que conlleva una reducción de la eficiencia faradaica. Las condiciones de depósito seleccionadas para los electrodos se resumen en la Tabla 3.12:

Tabla 3.12. Condiciones para la preparación de electrodos de Pt y Pt-Co por pulsos de potencial.  $V_{dep}$ : potencial de depósito.  $t_{dep}$ : duración del pulso. Otras condiciones comunes: tiempo de relajación entre pulsos 2s sometido a potencial de circuito abierto,  $[H_3BO_3]=0,2$  M, temperatura ambiente, borboteo de  $N_2$ .

Catalizador	$[Co^{2+}]$ / M	$[Pt^{4+}]$ / M	$V_{dep}/V$	Nº pulsos	$t_{dep}/ms$
Pt	0	0,001	-0,5	100,500,1000,2000	50
Pt-Co	0,5	0,001	-0,5 , -0,8	100,500,1000,2000	50

Las señales de intensidad típicas correspondientes a la fase de depósito ( $t_p$ ) de Pt se muestran en la Figura 3.48.a (condiciones *Pt500P*) y para el Pt-Co en la Figura 3.48.b (condiciones *PtCo500P*).

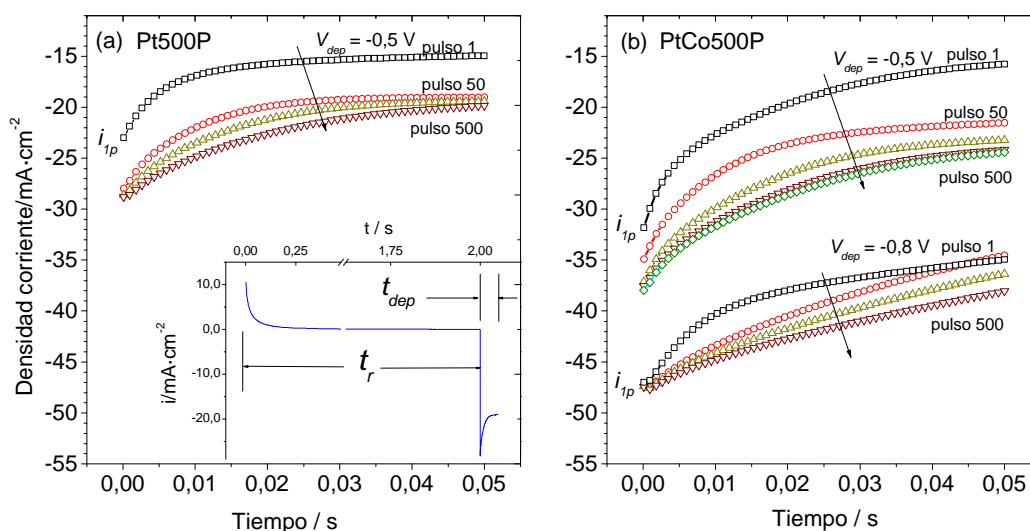


Figura 3.50. Registros típicos de intensidad durante  $t_{dep}$  en el electrodeposición de Pt y Pt-Co, para (a) las condiciones *Pt500P*.  $i_{1p}$ : densidad de corriente registrada al comienzo del 1<sup>er</sup> pulso. Inserto: pulso típico completo, con  $t_r$  tiempo de relajación y  $t_{dep}$  tiempo de depósito. b) ídem para Pt-Co en las condiciones *PtCo500P*,  $V_{dep} = -0,5$  y  $-0,8$  V.

De la observación de la señal de intensidad en la figura se desprende una rápida evolución durante los primeros pulsos hacia mayores intensidades hasta alcanzar una forma cuasi estable, hacia el barrido 50º, similar al pulso final. Este comportamiento ya se puso de manifiesto en el depósito mediante voltametría cíclica (Figura 3.48) y en el depósito sobre negro de carbón (Figura 3.10). Este resultado sugiere una evolución inicial rápida del sustrato seguida de un periodo en el cual las condiciones de depósito son muy estables. Si se considera la intensidad en  $t=0$  del primer pulso como referencia ( $i_{1p}$ ), se detectó la siguiente tendencia  $i_{1p}(Pt, V_{dep}=-0,5V) < i_{1p}(PtCo, V_{dep}=-0,5V) < i_{1p}(PtCo, V_{dep}=-0,8V)$  (mostrados en la figura). Se deduce que a igualdad de  $V_{dep}$  las corrientes registradas son mayores para el Pt-Co, como consecuencia del depósito de Co, mientras que en el caso del Pt-Co, cuanto más negativo fue  $V_{dep}$ , mayor corriente se registró. La mayor evolución de  $H_2$ , la mayor formación de  $H_2O_2$

(Figura 3.47), así como un mayor sobrepotencial para el electrodeposición de las especies  $\text{Pt}^{4+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  contribuyen a explicar este resultado.

En Figura 3.51 se muestra la corriente inicial del primer pulso de electrodeposición frente al área del sustrato, dada como coeficiente de rugosidad. Se observa que la intensidad inicial registrada durante los pulsos (proporcional a la cantidad de catalizador depositada) aumenta con el área electroactiva del sustrato, así como con el sobrepotencial de depósito  $V_{\text{dep}}$ . Igualmente, la presencia de  $\text{Co}^{2+}$  produce un aumento de la corriente inicial. El mismo efecto se produjo en general para el último pulso de depósito. En la figura se muestra la intensidad inicial del pulso 500º,  $i_{500P}$ , para las condiciones de depósito Pt-Co,  $V_{\text{dep}} = -0,8\text{V}$  y 500 pulsos como ejemplo característico.

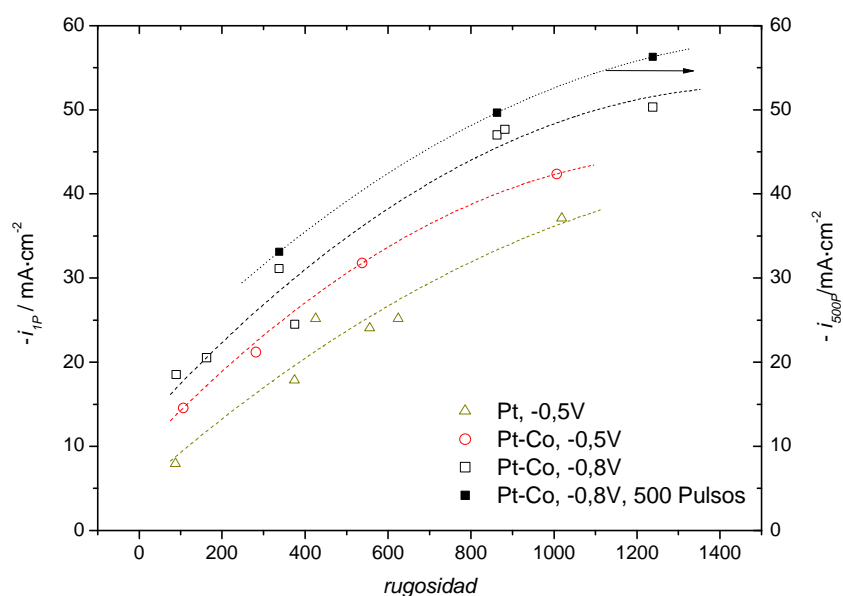


Figura 3.51. Intensidad de corriente inicial ( $t=0$ ) durante el primer pulso,  $i_{1p}$ , frente a la rugosidad estimada de sustratos de negro de carbón, antes del electrodeposición, para Pt ( $V_{\text{dep}} = -0,5\text{ V}$ ) y Pt-Co ( $V_{\text{dep}} = -0,5$  y  $-0,8\text{ V}$ ). A la derecha intensidad inicial del pulso 500º,  $i_{500P}$ , para el caso de depósito de Pt-Co con  $V_{\text{dep}} = -0,8\text{V}$ .

### **Voltametrías en $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pre y post- electrodeposición.**

Al igual que con los electrodos preparados por voltametría, los preparados por pulsos fueron sometidos a ciclados anteriores y posteriores al proceso de electrodeposición en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M entre 0,05 y 1,3 V a  $v = 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  con borboteo de  $\text{N}_2$ . Se persigue el mismo objetivo que para el electrodeposición por voltametría cíclica: limpieza de contaminantes, estimación de las áreas electroactivas y eliminación, en el caso de Pt-Co, del Co depositado y no aleado. Los ciclados confirmaron la presencia de Pt en todos los electrodos. Como muestra representativa, en la

Figura 3.52 aparecen dichos barridos para cada uno de los electrodos mostrados en la Figura 3.50, junto con un electrodo en las condiciones *Pt1000P*.

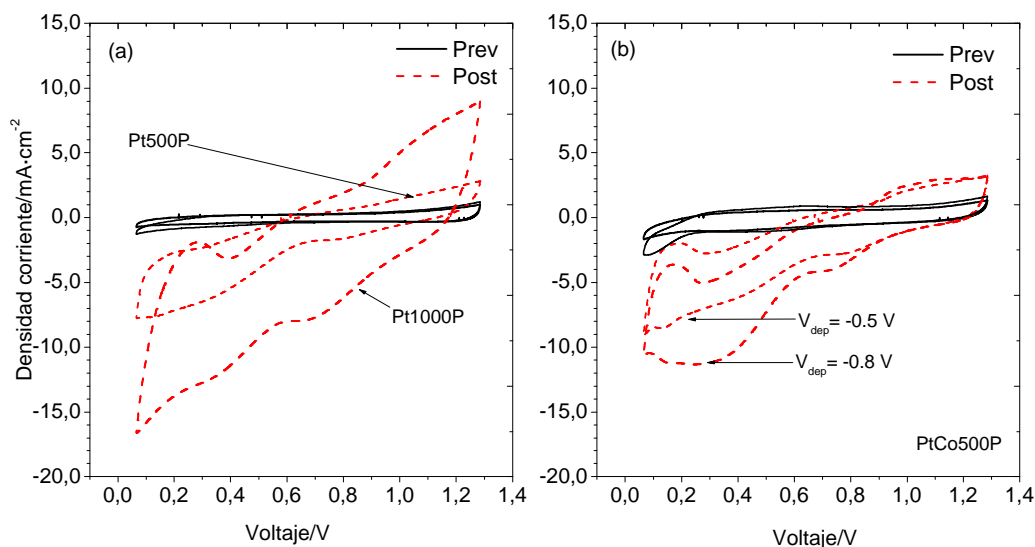


Figura 3.52. Voltametrías cíclicas anteriores (Prev) y posteriores (Post) al electrodeposición, en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M a  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para a) electrodeposición de Pt tras 500 (Pt500P) y 1000 pulsos (Pt1000P), b) electrodeposición de Pt-Co tras 500 pulsos con  $V_{dep} = -0,5\text{ V}$  y  $V_{dep} = -0,8\text{ V}$ .

En los resultados de electrodeposición de Pt, Figura 3.52.a, se observa que, partiendo de sustratos con similar área electroactiva, sin embargo, el número de pulsos produce un aumento de la corriente de doble capa (Pt1000P), que refleja que el sustrato continúa activándose durante el proceso de electrodeposición. Además, la relación entre corrientes de doble capa es apreciablemente mayor que la relación entre números de pulsos ( $1000/500 = 2$ ). La activación del sustrato durante el electrodeposición aumenta las diferencias de área electroactiva. Al igual que en el electrodeposición por voltametría cíclica Figura 3.51, aunque de forma menos marcada, las áreas electroactivas fueron, en general, ligeramente superiores en el electrodeposición de Pt-Co y con  $V_{dep}$  más catódico. Todos los electrodos mostraron tras el electrodeposición una inclinación apreciable del voltamograma, que debe atribuirse a deterioro del contacto posterior.

Por otra parte, la presencia de Pt queda patente en estas señales de intensidad a partir de los picos de oxidación del Pt y reducción de óxidos y adsorción y desorción de H. Sin embargo, los voltamogramas *Post* no permitieron una medida fiable del área de Pt electroactivo expuesto. La aplicación del método de medida de la carga de adsorción/desorción de H se desestimó ante la dificultad para establecer una línea base y unos límites de integración adecuados en la mayoría de los electrodos. Dicha área se midió en el montaje de monocelda siguiendo un protocolo de ensayos ya descrito en 2.1.1.1.

### 3.2.3 Caracterización composicional, morfológica y estructural

Los electrodos preparados mediante pulsos y voltametría cíclica fueron sometidos a técnicas de caracterización ya utilizadas para los sustratos de Au, carbono vítreo y negro de carbón. Las microscopías SEM y TEM permitieron determinar las diferencias en las morfologías de los depósitos de Pt o Pt-Co. Se realizaron análisis de SEM en secciones transversales de electrodos que muestran las variaciones de la composición del depósito en profundidad. A partir de los difractogramas de DRX se estudia la estructura de Pt y aleaciones de Pt-Co. Se llevaron a cabo medidas de DRX con ángulo rasante que permitieron hacer un estudio más exhaustivo del depósito sin interferencia de fases del sustrato. Finalmente, la técnica de XPS, combinada con decapado iónico superficial, proporciona información sobre la composición de los electrodepuestos.

#### 3.2.3.1 Resultados de microscopías TEM y SEM. Análisis mediante EDAX

La microscopía SEM aplicada a los electrodos proporcionó información sobre la morfología de los depósitos en la superficie de los electrodos, así como de la distribución de la concentración de Pt en profundidad. La microscopía TEM, al igual que en el caso de depósito sobre negro de carbón, reveló la estructura de los electrodepuestos con mayor resolución, a nivel nanométrico.

#### Microscopía SEM

Electrodos preparados por distintos métodos de electrodeposición revelaron importantes diferencias mediante el análisis por SEM. La Figura 3.53 muestra tres imágenes de la superficie, antes (Figura 3.53.a) y tras el electrodeposición por voltametría cíclica (Figura 3.53.b) y por pulsos de potencial (Figura 3.53.c).

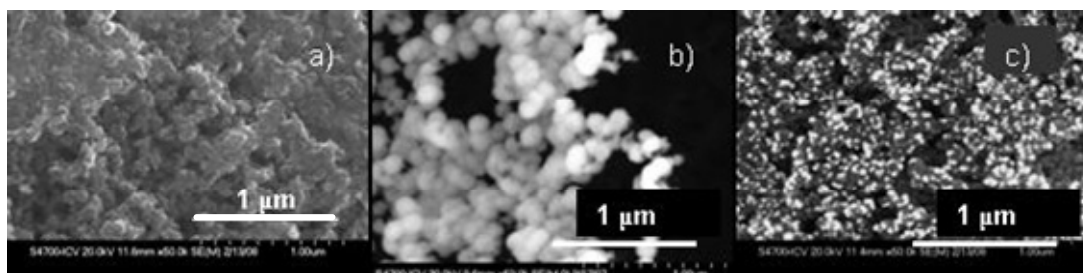


Figura 3.53. Imágenes obtenidas mediante SEM de (a) sustrato activado antes de ser sometido a electrodeposición, (b) Electrodo de Pt preparado mediante voltametría cíclica (100 barridos) y (c) electrodo de Pt preparado mediante pulsos de potencial (500 pulsos).

La imagen correspondiente a un electrodo depositado mediante voltametría cíclica ofrece partículas de negro de carbón superficiales con un recubrimiento aparente total. A partir de las imágenes no fue posible afirmar si este recubrimiento estaba formado por una película superficial continua o por aglomerados de partículas de Pt. El depósito mediante pulsos resultó

en un recubrimiento parcial de las partículas de negro de carbón, aunque un elevado número de pulsos condujo a un recubrimiento continuo similar al de la Figura 3.54.b.

#### **Medidas SEM en sección transversal.**

Al tratarse de un medio poroso, el electrodeposición en los sustratos descritos es un fenómeno tridimensional, con una profundidad característica y un gradiente de concentración de Pt o Pt-Co [37]. La técnica de SEM en secciones transversales permite estudiar ambos efectos. Se obtuvieron así imágenes de secciones transversales de electrodos a partir de cortes obtenidos tras inmersión en  $N_2$  líquido y fragmentación posterior [29]. Se midió la concentración de Pt a lo largo de las secciones transversales mediante EDAX. Los resultados, para un electrodo electrodepositado y para un electrodo comercial de E-TEK  $0,25 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ , se muestran en la Figura 3.54. A menor resolución se observa que las fibras que conforman la GDL no contienen Pt, mientras que la capa catalítica microporosa se caracteriza por un aumento brusco en su concentración (izquierda). A mayores aumentos (centro y derecha) se detecta una diferencia notable en la distribución de Pt en la capa catalítica: mientras en el electrodo comercial se distingue con claridad la capa catalítica (añadida sobre el GDL como parte del proceso de fabricación, unos  $13 \mu\text{m}$ ), con una concentración aproximadamente uniforme de Pt, en el caso de los electrodos electrodepositados la capa microporosa añadida fue menor,  $4\text{-}8 \mu\text{m}$ , y la distribución de Pt es decreciente en profundidad, alcanzando alrededor de unas  $5 \mu\text{m}$  en el ejemplo.

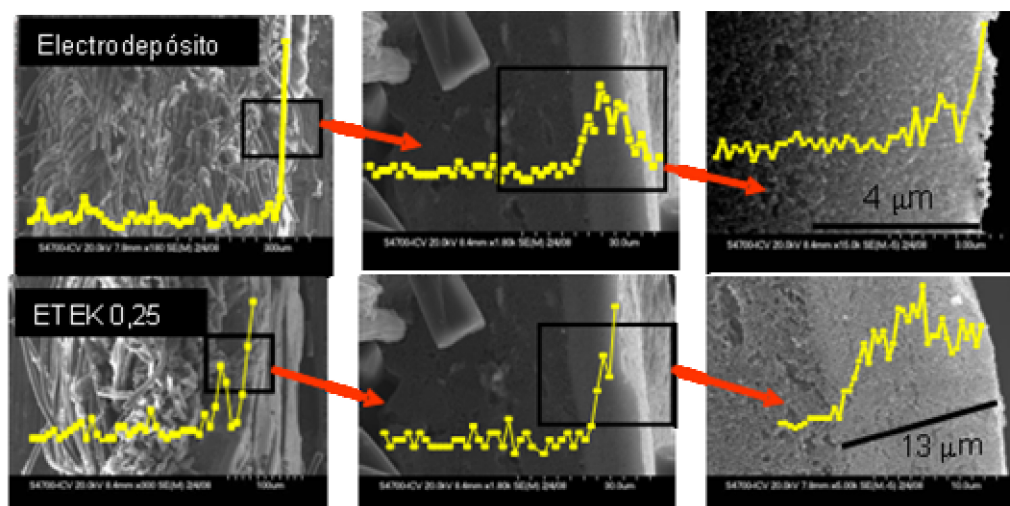


Figura 3.54. Imágenes de SEM sección transversal de dos electrodos (a) electrodepositado en las condiciones Pt2000P  $-0,2\text{V}$  y (b) electrodo comercial E-TEK  $0,25 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Se superpone la variación en la concentración de Pt.

La zona tridimensional de electrodeposición se muestra con mayor detalle en la Figura 3.55. En este caso la profundidad de electrodeposición es de unos  $7 \mu\text{m}$ . Se observa una gradación en el brillo a lo largo de la capa, desde la zona expuesta a la disolución hacia el interior, que debe ser asociada a la variación de la concentración de Pt en profundidad. Los puntos brillantes fueron identificados como ricos en Pt mediante EDAX.

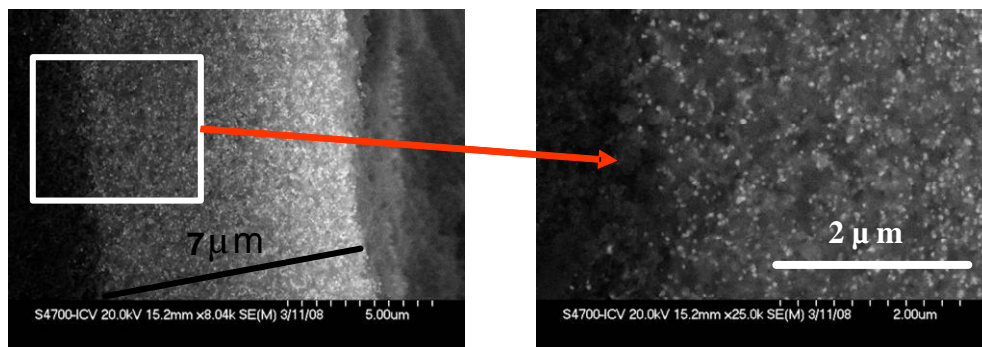


Figura 3.55. Imágenes obtenida por SEM de detalle de una sección transversal electrodepositada preparada mediante voltametría cíclica. Los puntos brillantes fueron identificados como ricos en Pt por EDAX.

#### **Medidas SEM de heterogeneidades laterales**

Con objeto de comprobar la homogeneidad del electrodepósito en la superficie de  $4 \times 4 \text{ cm}^2$  del sustrato, se llevaron a cabo medidas de EDAX con poca resolución. A partir de un análisis EDAX punto a punto de la concentración de Pt y Co a lo largo de una sección transversal se obtuvo un perfil aproximado de concentración. Dicho análisis aparece en la Figura 3.56 para uno de los electrodos preparados. El Pt se deposita preferentemente en uno de los laterales, que presenta hasta doble de intensidad adicional respecto al resto de la línea analizada.

La razón de estas heterogeneidades está por determinar. Parece más probable que sean diferencias de resistencia del contacto trasero las que provocan desigualdades en la densidad de corriente entre zonas. En particular, las zonas de borde, zona de apriete del sustrato, pueden tener menor resistencia y por tanto concentrar mayor corriente de electrodepósito. Por otro lado, tampoco son de descartar heterogeneidades laterales en los sustratos de partida. Las diferencias de concentración de Pt se apreciaron a simple vista en la mayoría de los casos, como ocurre en la Figura 3.38.

Más adelante se lleva a cabo un análisis de heterogeneidades laterales mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, apartado 3.2.4.2.



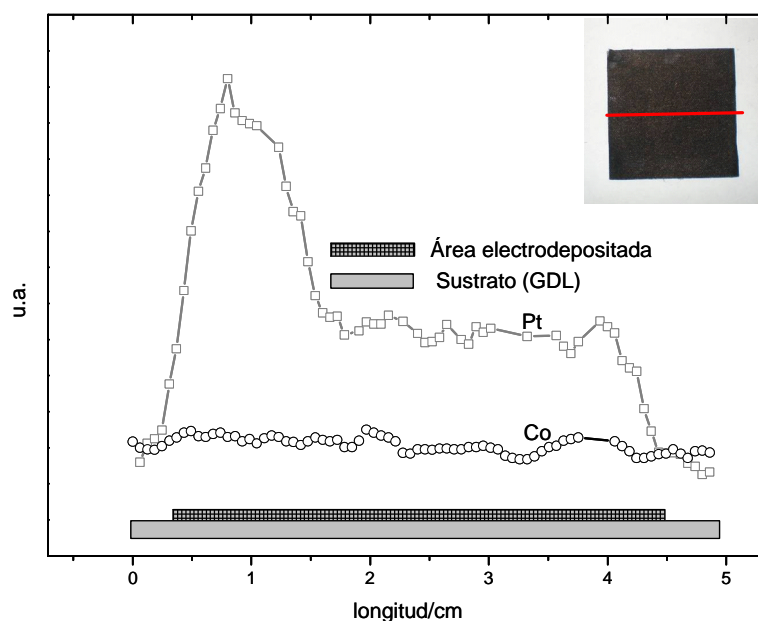


Figura 3.56. Perfiles de concentración en un corte transversal de Pt y Co en un electrodo con resistencia de contacto no uniforme obtenido mediante EDAX.

### Microscopía TEM

Con objeto de preparar muestras para medidas TEM, la capa catalítica de electrodos electrodepositados debió ser desprendida en baño ultrasónico y posterior depósito sobre rejillas recubiertas de celulosa

Imágenes típicas de los electrodos preparados mediante voltametrías cíclica (100 barridos), se muestran en la Figura 3.58. La imagen a la izquierda confirma el recubrimiento de catalizador de las partículas de negro de carbón ya observado mediante SEM (Figura 3.53.b). La imagen en la Figura 3.58.b es una evidencia de que el electrodeposición es un proceso tridimensional en un sustrato poroso: se aprecia con claridad la penetración del electrolito en el sustrato a través de sus poros, resultando en un electrodeposición con forma dendrítica. La aglomeración de varias nanopartículas de Pt, de unos 10 nm de diámetro, se muestra con claridad en la Figura 3.58.c, por lo que se puede afirmar que el recubrimiento de las partículas de negro de carbón producido por voltametría cíclica se origina a partir de la aglomeración de nanopartículas de catalizador.

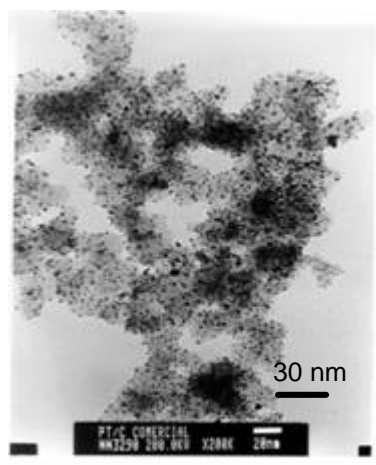


Figura 3.57. Imagen de TEM de un catalizador comercial E-TEK  $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

No se observaron diferencias relevantes en las imágenes de TEM por la presencia de Co o por haber sometido al sustrato a un mayor número de barridos.

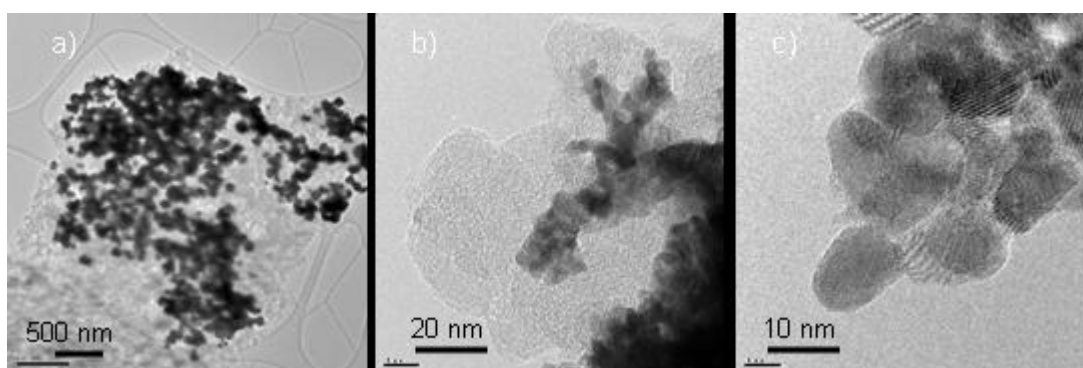


Figura 3.58. Imágenes obtenidas mediante TEM de un electrodo preparado mediante voltametría cíclica sometido a 100 barridos.

### 3.2.3.2 Resultados de XPS

La técnica de XPS permitió comprobar la presencia de Pt y Co y sus estados químicos en las primeras capas de la superficie del electrodo preparado por electrodeposición. Se detectó  $\text{Pt}^0$  en la superficie de todos los electrodos analizados. En los casos de electrodeposición de Pt-Co, se observó cierto desplazamiento de los picos correspondientes al Pt bajo ciertas condiciones de depósito que pueden relacionarse con la formación de aleación. La propia detección de  $\text{Co}^0$ , inestable en la disolución ácida, confirma la formación de aleación Pt-Co, con mayor presencia en profundidad como revelan medidas hechas tras decapado iónico. Estas afirmaciones pueden extraerse de la Figura 3.59.

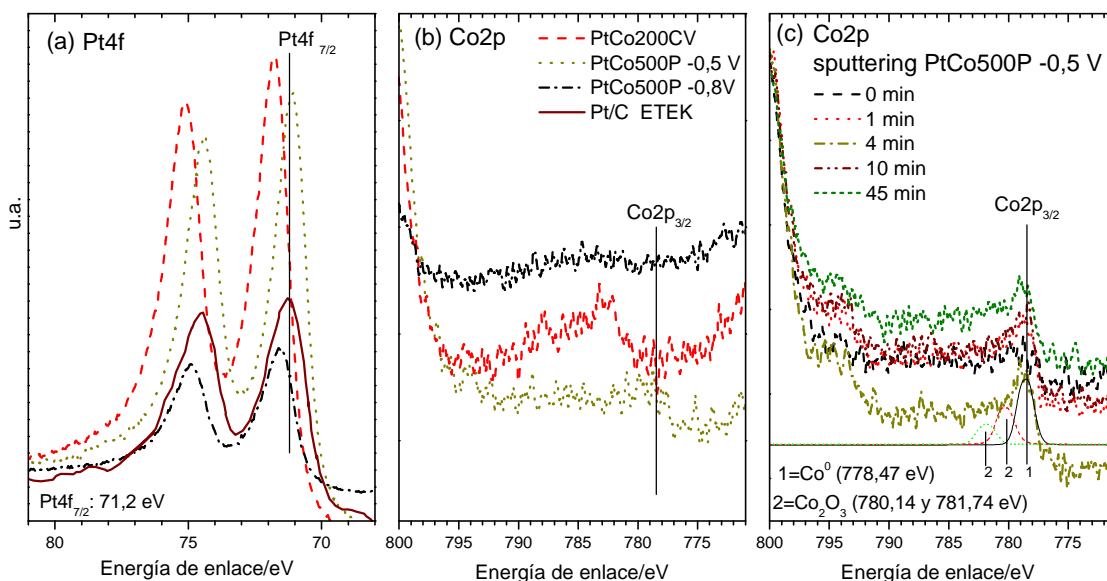


Figura 3.59. Espectros de XPS para electrodos de Pt-Co electrodepositado. (a) Señal Pt4f (incluido aquí el espectro del catalizador comercial Pt/C E-TEK), y (b) señal Co2p. En (c) se muestra la señal Co2p en profundidad tras decapado iónico sucesivos durante los tiempos indicados. Se muestra la deconvolución de la señal tras el decapado iónico a 1 minuto. Velocidad de decapado iónico medida para una muestra de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 6 nm·min<sup>-1</sup>.

Se presentan las señales Pt4f y Co2p de electrodos de Pt-Co preparados mediante voltametría cíclica (PtCo200CV -0,4V) y pulsos a diferentes  $V_{dep}$ , PtCo500P -0,5 V y PtCo500P -0,8 V. La señal Pt4f presenta un desplazamiento hacia energías de enlace mayores, comparada con la del electrocatalizador comercial Pt/C ( $E_B = 71,2$  eV para Pt4f<sub>7/2</sub>), en los casos de PtCo200CV -0,4 V y PtCo500P -0,8 V. En el caso de PtCo200CV -0,4V dicho corrimiento se explica por la presencia de PtO (10%) y Pt(OH)<sub>2</sub> (29%) , en la superficie, cuantificados a partir de la deconvolución de los picos (no mostrada). En el caso de PtCo500P -0,8 V se detectó Pt<sup>0</sup> como único componente (energía de enlace Pt4f<sub>7/2</sub>= 71,57 eV).

Este desplazamiento del pico Pt4f<sub>7/2</sub> respecto del valor para el Pt<sup>0</sup> (71,2 eV) puede ser asociado a la presencia de Pt en estado oxidado (PtO, PtO<sub>2</sub> o Pt(OH)<sub>2</sub>), como en el caso de PtCo200CV -0,4 V, o bien, de presentarse únicamente en estado metálico, a la formación de aleación, como proponen algunos autores [38,39,40,41]. La diferencia de electronegatividad entre los elementos que conforman la aleación provocaría, de acuerdo con esta hipótesis, un aumento de la densidad electrónica en el átomo más electronegativo, con el consiguiente aumento de la repulsión electrostática entre sus electrones [41,42], lo que debería conllevar un desplazamiento de sus picos hacia energías de enlace menores. En la Tabla 3.13 se recogen valores obtenidos de la literatura para el valor del pico Pt4f<sub>7/2</sub> según los elementos aleados con Pt.

Tabla 3.13. Valores de la energía de enlace  $Pt4f_{7/2}$  encontrados en la literatura para aleaciones PtX.  $E_X - E_{Pt}$  : diferencia entre la electronegatividad de X y la del Pt, en la escala de Pauling.

Aleación PtX	$E_X - E_{Pt}$	b.e. $Pt4f_{7/2}$ / eV	Referencia
Pt	0	70,6	38
Pt <sub>70</sub> Ru <sub>30</sub>	-0,08	70,8	38
Pt <sub>50</sub> Ru <sub>50</sub>	-0,08	70,9	38
Pt <sub>45</sub> Ru <sub>65</sub>	-0,08	71	38
Pt/PAN**	0	70,9	39
Pt-Ru	-0,8	70,6	42
Pt/C**	0	71,5	40
Pt <sub>50</sub> Sn <sub>50</sub>	-0,46	71	41
PtNi	-0,38	70,6	42
Pt <sub>58</sub> Co <sub>42</sub>	-0,46	70,4	43
Pt <sub>60</sub> Cr <sub>40</sub>	-0,6	70,5	43
Pt bulk	0	71,2	44
Pt <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> /C*	-0,46	>71,25	Este trabajo

\*\* Pt no aleado, se indica el soporte

\*Mínimo valor medido para electrodeósitos aleados

Los valores publicados para Pt sin aleaer ofrecen una dispersión notable (70,6 a 71,5 eV), aun cuando se admita la influencia del soporte. Aquí, la posible formación de capas superficiales, principalmente óxidos, debe ser responsable de esta variación. Los elementos aleados con Pt son, como se puede comprobar, más electropositivos que el Pt, por lo que de acuerdo a la hipótesis mencionada, debería existir una transferencia electrónica hacia el Pt, disminuyendo la energía de enlace de  $Pt4f_{7/2}$ . Los valores reportados contradicen esta afirmación en el caso de  $Pt_xRu_y$ , en el que la energía de enlace crece con el contenido en Ru. En este caso, la posible formación de óxidos de Ru podría explicar el distinto comportamiento, así, distintos autores divergen en 0,5 eV en la posición del pico para la aleación PtRu [38,42]. De acuerdo a la referencia [43], una aleación Pt-Co debería manifestarse con un desplazamiento hacia energías menores. Sin embargo, a la vista de lo mencionado, desplazamientos del orden de pocas décimas de eV en aleaciones pueden ser debidas a distintas sensibilidades de distintos equipos, mientras que el sentido de desplazamiento hacia mayores o menores energías de enlace basado en la electronegatividad parece no explicar los datos experimentales. Un estudio más exhaustivo requeriría disponer de muestras de alta pureza y bien aleadas.

Las señales correspondientes al Co2p se muestran en la Figura 3.59.b. No se identifican picos asociables de cobalto en superficie ninguno de los electrodos estudiados, lo que puede indicar una muy baja concentración, por debajo del límite de detección (0,1%). Sin embargo, tras un decapado iónico progresivo mediante  $Ar^+$ , la señal de Co aparece con claridad, como se muestra en la Figura 3.59.c, reflejando una pobre concentración de Co en superficie y un enriquecimiento en profundidad. Las señales de cobalto registradas durante el decapado iónico

pueden descomponerse en  $\text{Co}^0$ , asociado a la aleación, y óxidos de cobalto (ver deconvolución de la señal tras decapado iónico durante 1 minuto). Este resultado confirma la formación en mayor grado de la aleación en el interior poroso del sustrato y una composición superficial más rica en Pt. La presencia de óxidos de Co tras los ciclados posteriores al electrodeposición en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pueden deberse a partículas atrapadas entre los depósitos de Pt o Pt-Co protegidas del contacto con el electrolito.

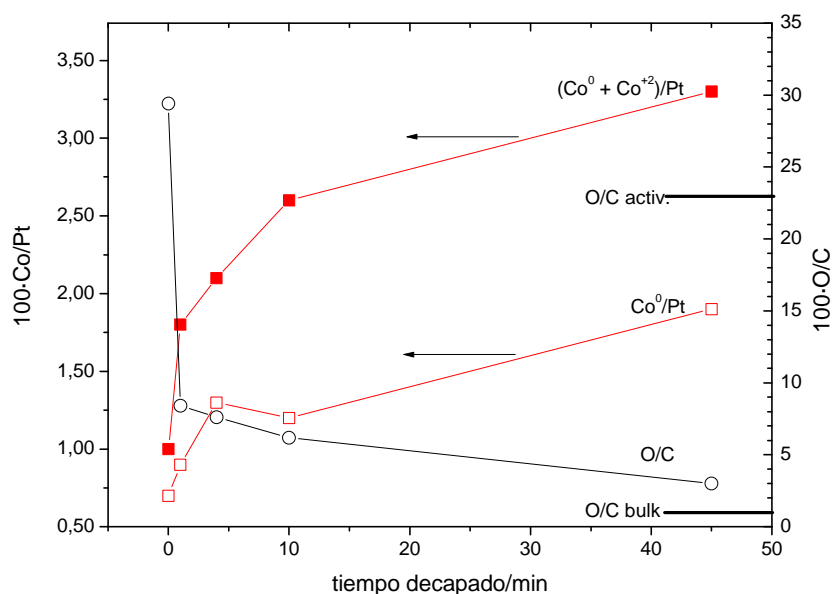


Figura 3.60. Relaciones atómicas frente a profundidad (según tiempo de decapado iónico) para un electrodo PtCo500P -0,5 V. Se muestran las relaciones  $(\text{Co}^0 + \text{Co}^{2+})/\text{Pt}$ ,  $\text{Co}^0/\text{Pt}$  y  $\text{O}/\text{C}$ . Equivalencia aproximada: 1 min. = 6nm.

A partir de la deconvolución de las señales de Pt y Co se puede obtener el perfil en profundidad de concentraciones atómicas de las especies de Co y Pt, representado en la Figura 3.60. Los rectángulos rellenos representan el Co total, suma de las formas aleada y oxidada ( $\text{Co}^0 + \text{Co}^{2+}/\text{Pt}$ ), mientras que los rectángulos vacíos contienen el Co aleado ( $\text{Co}^0/\text{Pt}$ ). La relación  $(\text{Co}^0 + \text{Co}^{2+})/\text{Pt}$  aumenta a medida que se avanza en profundidad, según se desprendía de la Figura 3.59.c, siendo aproximadamente el 50% del Co en forma oxidada a cualquier profundidad. La relación  $100\text{-Co}^0/\text{Pt}$  está muy por debajo de la relación esperada para  $\text{Pt}_3\text{Co}$  (33%), lo que parece indicar la coexistencia de Pt +  $\text{Pt}_3\text{Co}$ . Asumiendo que todo el Co se encuentra aleado bajo la forma  $\text{Pt}_3\text{Co}$ , la proporción  $\text{Pt}_3\text{Co}$  frente al Pt total depositado sería  $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{Pt} = 3 \times \text{Co}^0/\text{Pt}$ , por lo que comenzaría con un valor de 1,25% en la superficie y aumentaría hasta 5,25 % a aproximadamente 0,25  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, según los análisis EDAX de sección transversal (Figura 3.54) el electrodeposición tiene lugar en una profundidad de algunos micrones, por lo que este análisis es representativo de lo que ocurre en el 5-7% del espesor total de la capa catalítica.

Análogo análisis para la relación O/C se representa en la misma figura. La presencia de O debe atribuirse a los grupos funcionales oxidados en la superficie del C que aparecen tras la activación del sustrato. A mayor relación O/C, mayor es el grado de oxidación del carbono superficial, y mayor es su carácter hidrófilo y por lo tanto la penetración del electrolito. Como es de esperar, dicha relación decrece a medida que se penetra en el interior del sustrato. Como referencia se indica en la figura el nivel O/C medido en el seno de un sustrato sin activar ni electrodepositar (O/C bulk), para el que la oxidación es la mínima. Considerando una equivalencia de 1 min. = 6 nm, que puede ser una subestimación importante dadas las diferentes resistencias a decapado entre el material de calibrado ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) y el negro de carbón, para las condiciones de síntesis aplicadas (500 pulsos,  $V_{\text{dep}} = -0,5 \text{ V}$ ), la profundidad afectada en alto grado por la oxidación del carbono es de algunos micrones. Esta profundidad está relacionada con la facilidad de acceso del electrolito al interior del medio poroso y por lo tanto, con la resistencia difusiva de las especies. Por otra parte, la relación O/C obtenida en la superficie de una tela activada químicamente (O/C activ = 23%, Tabla 3.10.), es menor que la misma tras el electrodepósito, lo que evidencia de la continuación de la oxidación del sustrato durante el electrodepósito.

### 3.2.3.3 Resultados de DRX

La DRX permitió detectar la presencia de Pt y aleaciones de Pt-Co sobre la superficie de los electrodos. La Figura 3.61 muestra difractogramas obtenidos en las condiciones de codepósito de Pt-Co por voltametría cíclica y por pulsos de potencial. Los picos detectados se asignaron a  $\text{Pt}^0$  o Pt aleado con Co, Nafión o Teflón (componentes de la capa microporosa depositada mediante aerografía) a partir de la presencia de teflón (ficha JCPDS 9002-84-0) y diversos picos provenientes del sustrato no identificados. No se detectó la presencia de óxidos de Co en las muestras, detectados mediante XPS, lo que evidencia su carácter amorfo.

Como ejemplo de depósito de Pt se muestra, en la misma figura, el difractograma correspondientes a Pt500P, cuyos picos asociados al Pt coinciden con los del catalizador de Pt/C comercial (Pt/C E-TEK). Se confirmó el depósito de Pt tanto por voltametría cíclica como por pulsos en todos los electrodos analizados.

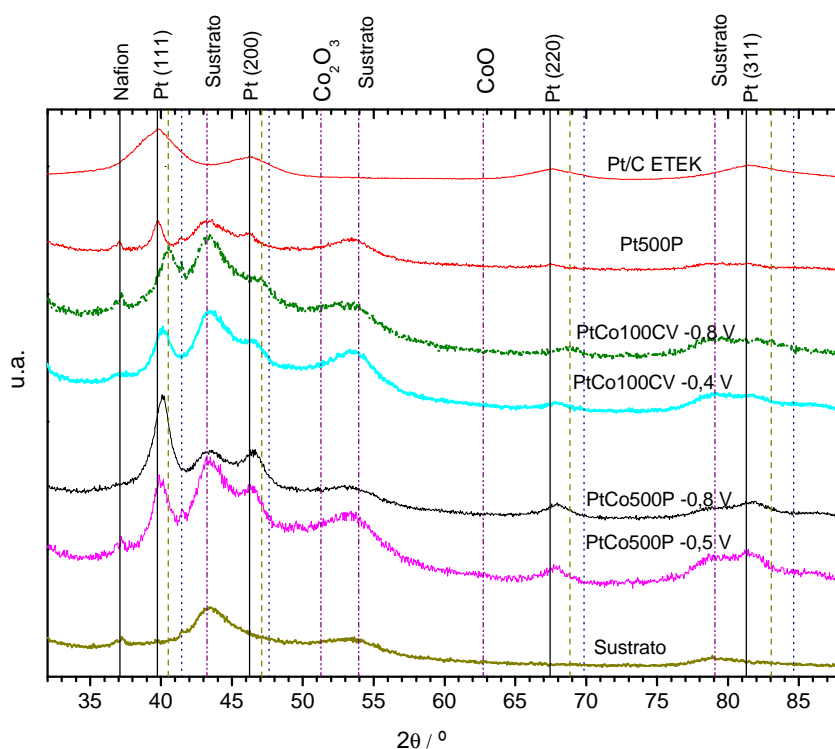


Figura 3.61. Difractogramas de electrodos preparados por electrodeposición mediante voltametría cíclica y pulsos. Se añaden los correspondientes al catalizador comercial E-TEK 0,5  $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (Pt/C E-TEK) y un sustrato activado sin electrodepositar (Sustrato). En los planos del Pt se debe leer: línea continua:  $\text{Pt}^0$ , línea de puntos:  $\text{Pt}_3\text{Co}$ , línea discontinua:  $\text{PtCo}$ .

En el codepósito de Pt-Co se observó un desplazamiento hacia ángulos mayores de los picos correspondientes al Pt, efecto ya observado en el depósito sobre negro de carbón (apartado 3.1.5.3). Este desplazamiento debe ser asociado a la contracción de la red cristalina de Pt por formación de aleación Pt-Co. Los difractogramas de electrodos de Pt y Pt-Co se analizan en la zona de Pt (111) y Pt (200) en la Figura 3.62. En el caso de las aleaciones se observa un corrimiento de los picos hasta posiciones intermedias a las correspondientes a  $\text{Pt}^0$  y  $\text{Pt}_3\text{Co}$  salvo en el caso de  $\text{PtCo100CV} -0,8 \text{ V}$ , cuya posición corresponde con  $\text{Pt}_3\text{Co}$  con gran aproximación.

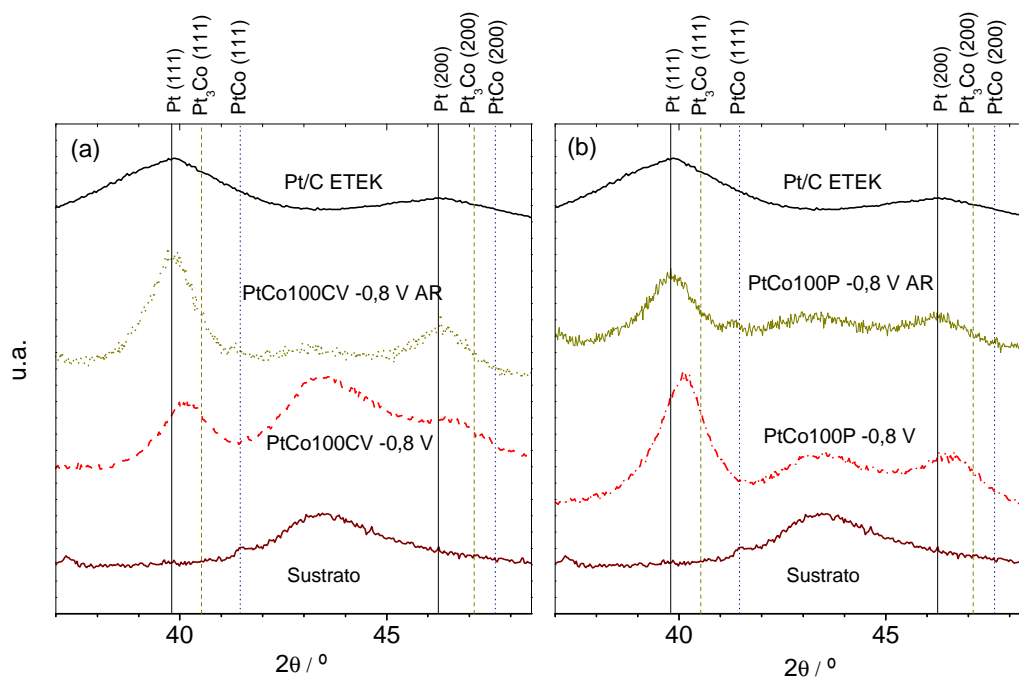


Figura 3.62. Difractogramas de electrodos preparados mediante electrodeposición de (a) Pt y (b) Pt-Co. Se añaden los correspondientes al catalizador comercial E-TEK  $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$  (Pt/C E-TEK) y un sustrato activado sin electrodepositar (Sustrato).

### ***Incidencia rasante***

Los resultados obtenidos mediante XPS indicaron una composición del electrodeposición variable en profundidad para el caso del codepósito (ver apartado anterior), con una mayor riqueza de Pt en la superficie del electrodo y un enriquecimiento de Co en profundidad. La técnica de DRX también permite un análisis en profundidad mediante uso de la modalidad de incidencia en ángulo rasante (*Glancing Angle X-Ray Diffraction, GAXRD*). Así, se analizaron muestras por DRX utilizando ángulo rasante ( $1^\circ$ ), con el objeto de analizar exclusivamente las especies presentes en superficie, contenidas en unos 150 nm aproximadamente. Los resultados para una muestra preparada mediante voltametría cíclica y otra preparada por pulsos se han recogido en la Figura 3.63.a y b. respectivamente.



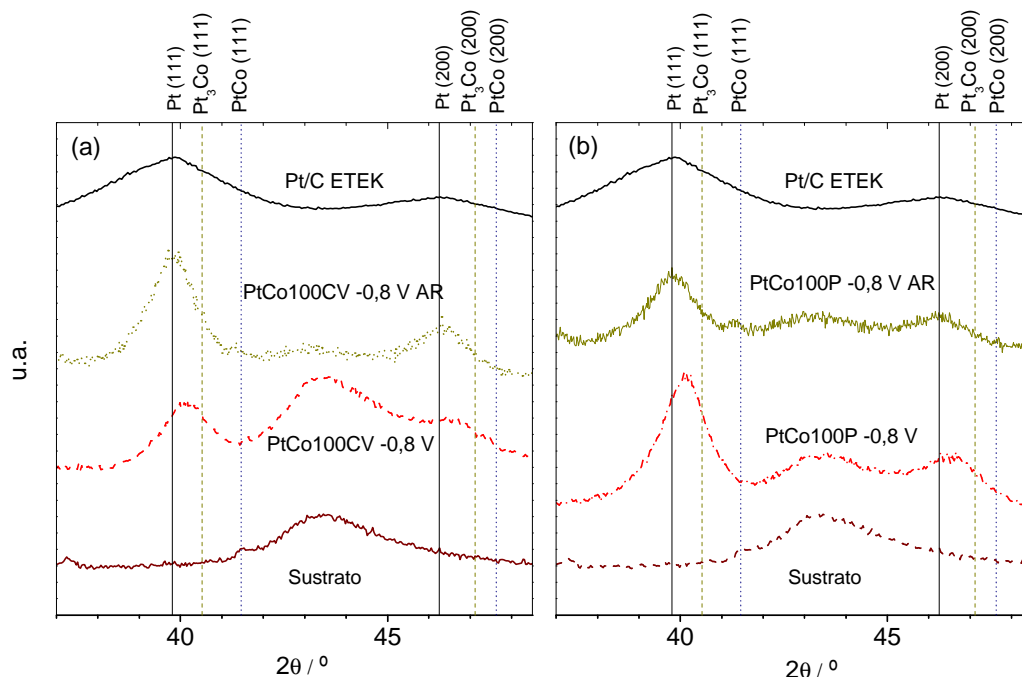


Figura 3.63. Difractogramas de electrodos preparados mediante electrodeposición de (a) codepósito de Pt-Co mediante voltametría cíclica sometido a difracción de incidencia normal (PtCo100CV -0,8 V) y de ángulo rasante (PtCo100CV -0,8 V AR) y (b) ídem para electrodo preparado por pulsos. Se añaden los correspondientes a un catalizador comercial E-TEK 0,5  $\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$  (Pt/C E-TEK) y un sustrato activado sin electrodepositar (Sustrato).

En ambos casos el análisis mediante ángulo rasante (AR) no revela la presencia de aleación, ya que sus picos coinciden con los asociados a  $\text{Pt}^0$ . Este análisis coincide con los resultados en profundidad de XPS, que indicaron la coexistencia de aleación Pt-Co y  $\text{Pt}^0$  con diferente relación en profundidad. El electrodeósito tiene composición predominante  $\text{Pt}^0$  en las capas más superficiales, y un enriquecimiento en Co a medida que se profundiza en el electrodo, según se confirma por los resultados de XPS y DRX de ángulo rasante.

La anchura de los picos de difracción de todas las muestras preparadas fue menor que la correspondiente al catalizador comercial, formado por nanopartículas de Pt de unos 2-3 nm de tamaño medio. Este efecto puede en principio indicar un mayor tamaño medio de cristal para disoluciones sólidas  $\text{Pt}_x\text{Co}_y$ , con x e y adecuadas en cada caso. Sin embargo, si se considera que los depósitos están formados por  $\text{Pt}^0$  y  $\text{Pt}_x\text{Co}_y$  en determinadas proporciones, también es posible que los picos correspondan a un solapamiento de las dos fases cristalinas. En este caso, el ensanchamiento de los picos se produciría por un mayor tamaño medio de cristal y/o por la combinación de picos para formar la señal detectada. Esta posibilidad se discutirá con detalle más adelante, ver apartado 4.3.3. Por otro lado, el mayor tamaño medio de cristal coincide con la Figura 3.58.c, donde se observan granos cristalinos de unos 10 nm de diámetro.

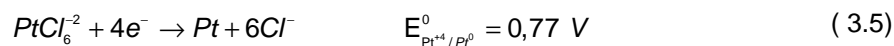
### 3.2.4 Medida de la cantidad de platino electrodepositado

Una medida precisa de la cantidad de Pt depositado es de gran importancia en el marco de esta tesis, ya que su objetivo es la preparación de electrodos con menor contenido de Pt frente a los disponibles actualmente en el mercado. En los métodos en los cuales el catalizador es preparado mediante vía química y posteriormente depositado sobre la superficie del electrodo (pulverización, electropulverización, etc) o sobre la membrana (método decal) la medida de la cantidad de Pt depositada sobre el electrodo puede hacerse, por ejemplo, mediante pesada. En el caso del electrodeposición, la preparación del catalizador y su depósito se llevan a cabo simultáneamente, por lo que la cantidad de Pt depositada tan sólo puede medirse a partir de la carga de electrodeposición o por algún otro método tras su preparación. La carga de electrodeposición es un método que rinde una estimación máxima de la cantidad de platino, y puede estar afectado de un error considerable en el caso de reacciones electroquímicas paralelas, como la reducción de protones. En cuanto a métodos *ex situ*, el método de diferencia de pesada no es adecuado debido a las bajas densidades másicas de Pt electrodepositadas y los cambios sufridos por el sustrato durante el proceso de electrodeposición. También se ensayó la posibilidad de medir la cantidad de platino por medio de termografía, pero los resultados indicaron que el error de esta técnica, en las condiciones de medida que permite el equipo disponible (*METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851°*), es muy superior a la cantidad de platino a medir. Por ello, para la determinación de la cantidad de platino se emplearon, además de la carga de electrodeposición, dos técnicas: la espectroscopía ICP-AES y la fluorescencia de rayos X. Esta segunda permite una determinación de variaciones laterales en la cantidad de platino.

#### 3.2.4.1 Por medio de la carga de electrodeposición

Mediante este método, basado en las leyes de Faraday ( $m = Q \cdot M / nF$ ), donde  $Q$  es la carga intercambiada en la reacción faradaica,  $M$  es el peso molecular de la especie y  $n$  es el número de electrones en juego en la reacción, es necesario asumir las siguientes hipótesis:

- Eficiencia faradaica de depósito del 100% asignada al Pt: esta hipótesis implica despreciar la contribución a la corriente de otras reacciones faradaicas paralelas. Algunas de estas reacciones son, según indican los resultados de BECC (3.1.2), MIMS (Figura 3.47) o voltametría cíclica (Figura 3.48), la evolución de  $H_2$  y/o la adsorción de H sobre Pt, la reducción/oxidación del par  $Co^{2+}/Co$  o la oxidación del carbono superficial (Figura 3.47).
- No existe electrodeposición de Pt mediante mecanismos *electroless*. Esta hipótesis refleja la realidad según las experiencias descritas en 3.2.2.
- La reacción electroquímica de depósito es:



La primera hipótesis implica que la cantidad calculada es una cota superior de la real, lo que es una información aproximada, sobre todo para electrodepositos a potenciales más negativos.

En el caso de la preparación por pulsos, el cálculo de la cantidad de Pt ( $L_{\text{Pt},t}$ ) se obtuvo, ecuación (3.6), sumando la cantidad calculada en cada uno de los pulsos. A su vez, en cada pulso se calculó la carga transferida como la integral de la corriente bajo la curva de intensidad durante  $t_{\text{dep}}$  (Figura 3.64.a) y fue asociada a la reducción  $\text{Pt}^{+4}/\text{Pt}^0$ :

$$L_{\text{Pt},t} (\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}) = \sum_{i=1}^{n_p} \frac{M_{\text{Pt}} \cdot 10^{-3}}{n \cdot F \cdot A} \int_0^{t_{\text{dep}}} I_i dt \quad (3.6)$$

Donde  $n_p$  es el número de pulsos,  $M_{\text{Pt}}$  es la masa atómica del Pt (=196 uma.),  $n$  es el número de electrones intercambiados ( $n=4$ ),  $A$  es el área geométrica del electrodo (= 15,1 cm<sup>2</sup>),  $t_{\text{dep}}$  es el tiempo de depósito (= 0,05 s) e  $I_i$  (A) es la corriente de reducción registrada en cada pulso.

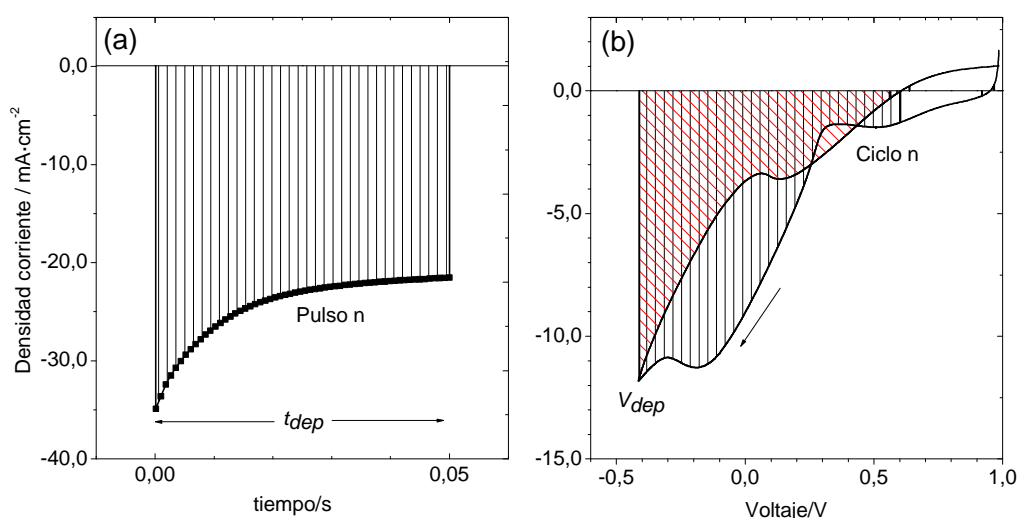


Figura 3.64. Área utilizada para en la determinación de la cantidad de Pt electrodepositado, considerando una eficiencia faradaica del 100% en (a) en electrodos preparados mediante pulsos de potencial y (b) mediante voltametría cíclica..

En el caso de la preparación por voltametría cíclica, el cálculo de la cantidad de Pt se obtuvo sumando la cantidad calculada en cada uno de los ciclos, ecuación (3.7). Esta operación, en cada uno de ellos, se realizó sumando la carga obtenida por integración de la corriente bajo la curva de intensidad durante el barrido anódico y catódico. Durante el barrido catódico se inició la integración a  $V=0,6 \text{ V}$ , de acuerdo con lo observado en la BECC (apartado 3.1.3), y durante

el anódico hasta el voltaje en el que la corriente cambió de signo (Figura 3.64.b). Al igual que para pulsos, dicha corriente se asoció a una reducción  $\text{Pt}^{+4}/\text{Pt}^0$ .

$$L_{\text{Pt},f}(\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}) = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{M_{\text{Pt}} \cdot 10^{-3}}{n \cdot F \cdot A \cdot v} \left( \int_{0,6}^{V_{\text{dep}}} I_i dV + \int_{V_{\text{dep}}}^{V_c} I_i dV \right) \quad (3.7)$$

Donde las nuevas variables son:  $n_c$  es el número de ciclos,  $V_{\text{dep}}$  es el límite catódico de barrido,  $V_c$  es el voltaje de cambio de signo de la corriente en el barrido anódico y  $v$  es la velocidad de barrido ( $= 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ) e  $I_i$  (A) la corriente de reducción registrada en cada ciclo.

La Tabla 3.15, columna  $L_{\text{Pt},f}$ , recoge algunos valores de cantidades de Pt determinadas a partir de este método, electrodepositadas durante la preparación de electrodos en diferentes condiciones. Como se verá a continuación, este método establece valores superiores, y en algunos casos excesivamente, como para el depósito mediante voltametría cíclica en potenciales negativos (cf. valores determinados por ICP-AES, apartado siguiente).

Con el objetivo de proporcionar un valor más cercano a la realidad se determinaron las cantidades de Pt para un conjunto de electrodos a partir de la técnica ICP-AES.

### 3.2.4.2 Por medio de ICP-AES

Se preparó una serie de electrodos patrón mediante VC y pulsos, variando el número de ciclos/pulsos en las condiciones indicadas. Las condiciones de depósito aparecen en la Tabla 3.14. Como se ha mencionado con anterioridad, no todos los electrodos ofrecieron una distribución uniforme del Pt sobre su superficie (Figura 3.56). Por ello, se tomaron muestras circulares de los electrodos en el centro y en una esquina de los electrodos (ver taladros en el electrodo de la derecha de la Figura 3.38).

Tabla 3.14. Condiciones de electrodeposición de los electrodos analizados por ICP-AES.  $V_{dep}$ : límite catódico de barrido en el caso de VC y potencial de depósito en el caso de P,  $t_{dep}$ : tiempo durante el cual el electrodo es sometido a  $V_{dep}$  en la síntesis por pulsos.  $v$ : velocidad de barrido.

Electrodo	[Co <sup>2+</sup> ]/M	[Pt <sup>4+</sup> ]/M	$V_{dep}/V$	Nº ciclos/pulsos	$t_{dep}$ / ms	$v/mV\cdot s^{-1}$
Pt60CV 0,05V	0	0,001	0,05	60	--	100
Pt100CV 0,05V	0	0,001	0,05	100		100
Pt500CV 0,05V	0	0,001	0,05	500		100
PtCo60CV -0,8V	0,5	0,001	-0,8	60	--	100
PtCo200CV -0,8V	0,5	0,001	-0,8	200	--	100
PtCo500CV -0,8V	0,5	0,001	-0,8	500	--	100
Pt100P -0,5V	0	0,001	-0,5	100,	50	--
Pt1000P -0,5V	0	0,001	-0,5	1000	50	--
Pt2000P -0,5V	0	0,001	-0,5	2000	50	--
PtCo100P -0,8V	0,5	0,001	-0,8	100	50	--
PtCo1000P -0,8V	0,5	0,001	-0,8	1000	50	--
PtCo2000P -0,8V	0,5	0,001	-0,8	2000	50	--

En la Tabla 3.15 se recogen los resultados de los electrodos preparados según la Tabla 3.14.  $L_{Pt,f}$  es la cantidad de Pt electrodepositado obtenida por carga electroquímica.  $L_{Pt}^E$ ,  $L_{Pt}^C$  son las cantidades de Pt medidas por ICP-AES en una esquina y en el centro, respectivamente, mientras que  $L_{Co}^E$ ,  $L_{Co}^C$  corresponden al Co. Previamente se analizó un electrodo comercial E-TEK Pt/C, con un contenido en Pt de  $0,25 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  para comprobar la fiabilidad de la técnica. El buen ajuste a la cantidad nominal ( $0,248 \text{ mg}_{Pt}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), validó la técnica para los electrodos electrodepositados.

De la Tabla 3.15 se concluye que la determinación faradaica sobrestima la cantidad de Pt entre uno y dos órdenes de magnitud frente a la cantidad real, que tomamos como la medida por ICP-AES. Por otra parte, las diferencias entre las cantidades de Pt en el centro y en las esquinas no son despreciables en general. En concordancia con los resultados apuntados por XPS y EDAX, la cantidad de Co depositado es muy inferior a la de Pt: en la preparación por voltametría cíclica el límite inferior de detección de la técnica se alcanzó únicamente tras un gran número de ciclos de barrido, mientras que no se superó en caso alguno en la preparación por pulsos.

Tabla 3.15. Cantidad de platino y de cobalto en electrodos electrodepositados, determinada por carga electroquímica y espectroscopía ICP-AES. Se incluye electrodo comercial E-TEK Pt/C de  $0,25 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  como referencia. Para cada uno se indican  $L_{\text{Pt},f}$ : cantidad de Pt estimada mediante carga electroquímica (sin considerar depósito de Co en su caso),  $L_{\text{Pt},f}^{\text{E}}$ : cantidad de Pt depositada medida por ICP-AES en la esquina del electrodo,  $L_{\text{Pt},f}^{\text{C}}$ : cantidad de Pt depositada medida por ICP-AES en el centro del electrodo,  $L_{\text{Co},f}^{\text{E}}$ : cantidad de Co depositada medida por ICP-AES en una esquina del electrodo y  $L_{\text{Co},f}^{\text{C}}$ : cantidad de Co depositada medida por ICP-AES en el centro del electrodo. En los casos de codepósito en los que no se detectó Co se indica el límite de detección de la técnica:  $<0,003 \text{ mg}_{\text{Co}}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Electrodo	$L_{\text{Pt},f} / \text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$	$L_{\text{Pt},f}^{\text{E}} \text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$	$L_{\text{Pt},f}^{\text{C}} \text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$	$L_{\text{Co},f}^{\text{E}} \text{mg}_{\text{Co}}\cdot\text{cm}^{-2}$	$L_{\text{Co},f}^{\text{C}} \text{mg}_{\text{Co}}\cdot\text{cm}^{-2}$	Eficiencia Faradaica Pt /%
Pt60VC -0.05V	1,6	0,077	0,066	0	0	4,5
Pt100VC -0.05V	3	0,13	0,11	0	0	4,0
Pt500VC -0.05V	13,4	0,6	0,44	0	0	3,8
PtCo60VC -0.8V	2,6	0,03	0,028	$< 0,003$	$< 0,003$	1,1
PtCo100VC -0.8V	5	0,098	0,021	$< 0,003$	$< 0,003$	0,9
PtCo500VC -0.8V	30	0,19	0,18	0,005	0,0046	0,6
Pt100P -0.5V	0,03	0,02	0,012	0	0	53,3
Pt1000P -0.5V	0,5	0,049	0,0082	0	0	5,7
Pt2000P -0.5V	1,1	0,17	0,1	0	0	12,3
PtCo100P -0.8V	0,04	0,0045	0,003	$< 0,003$	$< 0,003$	9,3
PtCo1000P -0.8V	0,47	0,019	0,014	$< 0,003$	$< 0,003$	3,5
PtCo2000P -0.8V	1	0,054	0,022	$< 0,003$	$< 0,003$	3,8
E-TEK Pt/C 0,25	--	0,248	0,248	0	0	--

Una representación gráfica de los valores de la Tabla 3.15 se encuentra en la Figura 3.65, con la eficiencia faradaica para cada caso. La eficiencia faradaica para el caso de voltametría de depósito es de alrededor de un 4% para depósito de Pt y de un 1% para Pt-Co, mientras que para el caso de pulsos las eficiencias son mayores, situándose entre un 50 y un 15% para el Pt y entre 10 y 5% para el Pt-Co. Así, el depósito de Pt es más eficiente que el codepósito Pt-Co, lo que refleja un mayor número de reacciones electroquímicas paralelas, que incluyen procesos de reducción/oxidación de  $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^0$ , así como una mayor corrosión del electrodo, de acuerdo a la MIMS (Figura 3.47).

Otro hecho que se repite es la mayor cantidad de Pt medida en las esquinas frente al centro del electrodo, para cualquier condición de depósito. Este resultado parece confirmar un mejor contacto eléctrico en las zonas cercanas al cierre estanco de la celda de electrodeposición y representa un aspecto que debe ser optimizado. Se tomó la media de ambos valores para comparación de electrodos (líneas continuas en la figura).

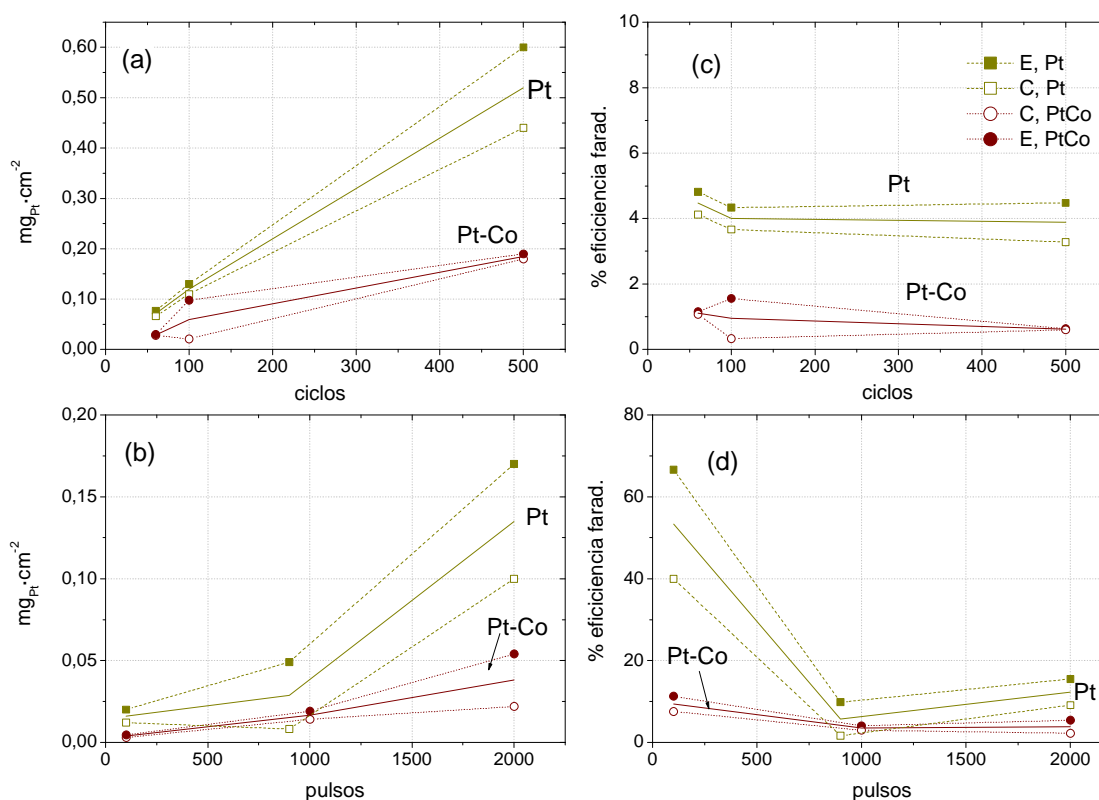


Figura 3.65. Cantidad de Pt electrodepositado, medido por ICP-AES, en una esquina (E), en el centro (C) y la media de las anteriores (líneas continuas), de electrodos de Pt y Pt-Co mediante (a) ciclos y (b) pulsos. En (c) y (d) sus eficiencias faradaicas respectivas. Condiciones de electrodepósito según la Tabla 3.14.

La mayor parte de los electrodos para su ensayo en monocelda preparados mediante voltametría cíclica fueron sometidos a 100 ciclos, por lo que la cantidad de Pt para ellos es de  $0,15 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  en los electrodos Pt100CV y  $0,1$  en los tipo PtCo100CV. En cuanto a los preparados por pulsos, la mayor parte se sintetizó aplicando 500 o 1000 pulsos, lo que significa menos de  $0,04$  o  $0,075 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  respectivamente para los tipo Pt500P y Pt1000P y  $0,015$  y  $0,02 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  para PtCo500P y PtCo1000P. Estos valores son de gran interés a la hora de comparar las actividades másicas de los electrodos como cátodos en monoceldas PEMFC (apartado 4.4.2.5).

### 3.2.4.3 Por medio de Fluorescencia de Rayos X (XRF)

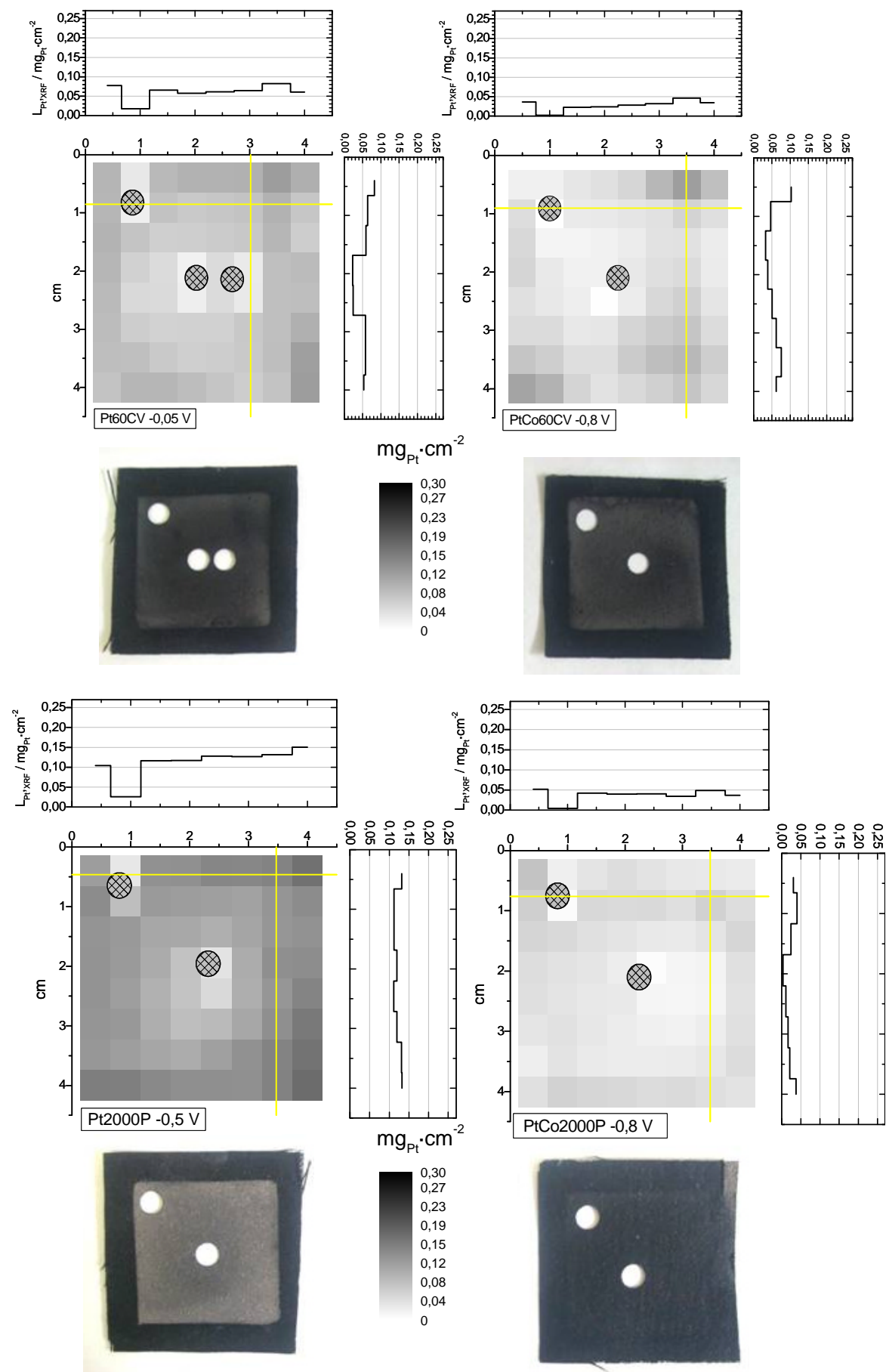
Se midió la distribución de la cantidad de Pt depositado por XRF sobre los electrodos para comprobar la homogeneidad del depósito de electrocatalizador de los electrodos preparados. Se analizaron 64 puntos sobre la superficie de los electrodos, sobre los que se midió la composición relativa Pt/Co. Se utilizó como patrón un electrodo comercial E-TEK con un contenido nominal de Pt de  $0,25 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Se asignó este valor al valor medio de intensidad obtenido en el ensayo sobre todo el electrodo. A partir de este nivel se obtuvieron las

densidades másicas de Pt en los electrodos electrodepositados. En los electrodos preparados se llevaron a cabo dos taladros, uno en el centro y otro en una de las esquinas. Estos taladros sirvieron como patrón para detectar una concentración nula de Pt y/o Co y fueron analizados mediante ICP-AES para confirmar los resultados obtenidos por XRF. En la Figura 3.66 se representan, para cuatro electrodos, descritos en la Tabla 3.14, junto con el electrodo patrón comercial E-TEK  $0,25 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ , las distribuciones de Pt sobre sus superficies y la relación Co/Pt en porcentaje.

De la figura se desprenden lo siguiente:

- Los electrodos electrodepositados contienen una menor cantidad de Pt que el electrodo comercial. Salvo en el caso de depósito de Pt tras 2000 P, Pt2000P, el nivel medio de Pt en los electrodos es de aproximadamente  $0,05 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ .
- La presencia de  $\text{Co}^{2+}$  en disolución disminuye la eficiencia de electrodeposición de Pt, como se aprecia comparando los electrodos Pt2000P y PtCo2000P, cuyas condiciones de preparación son idénticas salvo por la presencia de  $\text{Co}^{+2}$  en PtCo2000P.
- La distribución de Pt no es homogénea en ninguno de ellos, incluido el comercial, aunque las variaciones observadas en los preparados son mayores que en este último.
- Las mayores concentraciones de Pt se dan en los bordes, mientras que el centro del electrodo aparece empobrecido en Pt.





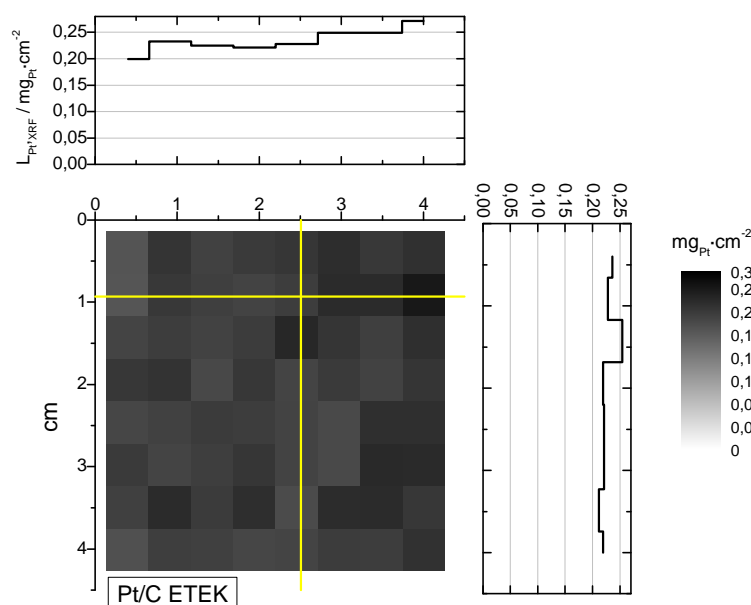


Figura 3.66. Distribución y perfiles del contenido de Pt en una muestra de electrodos obtenidos mediante XRF. Electrodo representado: Pt60CV, PtCo60CV, Pt2000P, PtCo2000P junto con fotografías de los mismos. Los círculos rayados representan taladros y por lo tanto zonas de concentración nula de Pt. Se adjunta electrodo comercial E-TEK con un contenido de Pt/C nominal de  $0,25 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

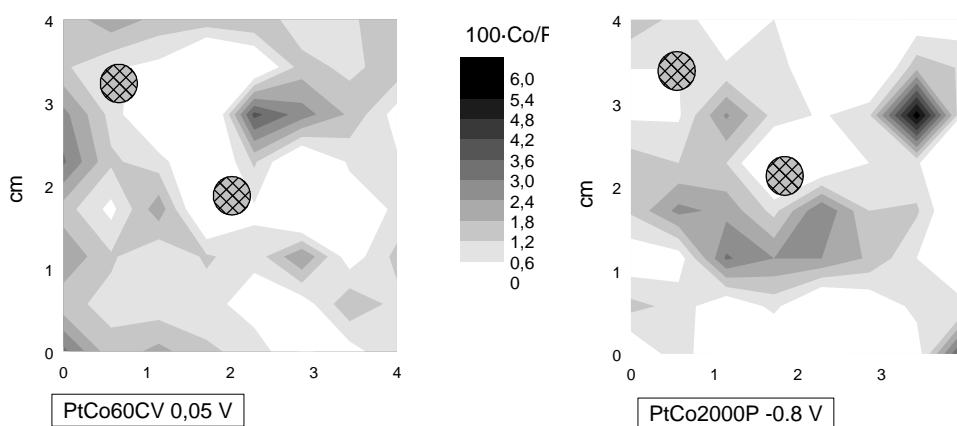


Figura 3.67. Distribución suavizada del porcentaje atómico Co/Pt en electrodos de codepósito, obtenidos mediante XRF.

Las relaciones Co/Pt detectados coinciden con los resultados de XPS: La proporción atómica Co/Pt fue baja en toda la superficie, la mayoría de la cual con niveles por debajo del 1,8%. La máxima concentración relativa Co/Pt fue del 5,4% en zonas puntuales. La Figura 3.67 muestra una distribución suavizada de la distribución de la relación Co/Pt. Ambas distribuciones mostraron una marcada heterogeneidad. Sin embargo, el error en la determinación cuantitativa de Co puede ser importante a la vista de los espectros de fluorescencia, Figura 3.68.

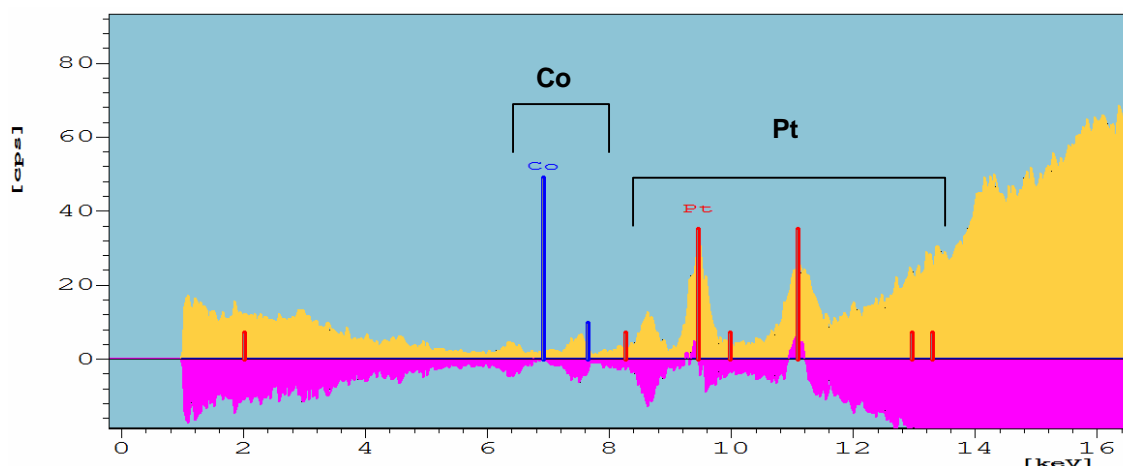


Figura 3.68. Espectro típico de fluorescencia de rayos X para la determinación de las concentraciones de Pt y Co sobre electrodos electrodepositados. Proporciones obtenidas a partir del espectro: Pt 96,5 %, Co 3,5%. Se aprecia la débil señal asociada al Co que puede reflejarse en errores experimentales apreciables en la determinación cuantitativa.

### 3.2.5 Otras configuraciones: electrodos teflonados y tipo multicapa

Se ensayaron preparaciones alternativas mediante electrodeposición, con diversos objetivos, como disminuir el valor de la resistencia interna y mejorar la evacuación del agua producida durante los ensayos en monocelda. La caracterización de estos electrodos se llevó a cabo en monocelda. Estos métodos de preparación, descritos a continuación, involucran una o más variables adicionales al proceso descrito en los apartados anteriores. El estudio de la optimización de estos parámetros adicionales y su relación con el resto del proceso sobrepasa el alcance de esta tesis. Las configuraciones ensayadas fueron las siguientes:

#### 3.2.5.1 Electrodos teflonados

Tras detectar problemas en la evacuación del agua de los electrodos en el montaje de monocelda, se introdujo el Teflón en la preparación de algunos electrodos como componente de la capa microporosa adicional. El contenido relativo de Nafion® y Teflón en la capa catalítica afecta, principalmente, a la distribución de macroporos (40-200 nm) y en poco grado a la distribución de mesoporos (20-40 nm) [45]: un incremento del contenido en Teflón conduce a un aumento del volumen específico de macroporos, mientras que el volumen específico de mesoporos no se ve, de acuerdo a lo anterior, afectado apreciablemente.[4]. Un aumento en el contenido de Teflón aumentará la hidrofobicidad y el volumen de macroporos, necesarios para evacuación del agua producida. En contrapartida, la conductividad protónica de la capa catalítica se ve reducida [45] y el área electroactiva disponible para el electrodeposición es menor, al estar parte del carbono superficial recubierto de Teflón y por lo tanto, aislado eléctricamente.

Se añadió una suspensión de Teflón en alcoholes alifáticos en la composición (ver 2.2.1) de la tinta pulverizada sobre el sustrato (capa microporosa adicional). Una vez depositada la capa microporosa, se sometió al sustrato a un proceso de curado a 300° C durante 3 horas. Tras la sinterización del Teflón, el proceso de preparación no varió de los expuestos para sustratos no teflonados. El porcentaje en peso de Teflón en la tinta elegido fue del 30%, como porcentaje óptimo recomendado en la literatura [46, 47].

El esquema de un sustrato utilizado para la preparación de electrodos teflonados es el siguiente, Figura 3.69:

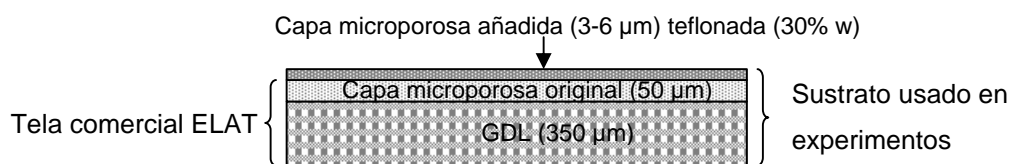


Figura 3.69. Representación de un corte transversal de los sustratos utilizados para la preparación de electrodos teflonados a partir de una tela comercial ELAT.

Se prepararon electrodos de Pt en las condiciones de la Tabla 3.16, 4 de ellos mediante voltametría cíclica y 4 mediante pulsos, y posteriormente fueron ensayados en monocelda. Se añade una T al final de la nomenclatura anterior para indicar la presencia de Teflón.

Tabla 3.16. Condiciones de electrodeposición de electrodos teflonados.  $V_{dep}$ : límite catódico de barrido en el caso de VC y potencial de depósito en el caso de P,  $t_{dep}$ : tiempo durante el cual el electrodo es sometido a  $V_{dep}$  en la síntesis por pulsos.  $v$ : velocidad de barrido.

Electrodo	$[Co^{2+}] / M$	$[Pt^{4+}] / M$	$V_{dep} / V$	Nº ciclos/pulsos	$t_{dep} / ms$	$v / mV \cdot s^{-1}$
Pt200CVT 0,05V	0	0,001	0,05	200	--	100
Pt500T -0,5V	0	0,001	-0,5	500	50	--

La Figura 3.70 muestra las voltametrías de activación y depósito. El área electroactiva conseguida tras los procesos de activación fue menor, ver voltametrías *Prev* en la Figura 3.70. Esto condujo a una menor corriente de electrodeposición registrada, tanto por voltametría cíclica como por pulsos. Durante el proceso de electrodeposición se registraron los mismos patrones observados en electrodos sin teflonar tanto en el depósito por voltametría cíclica (Figura 3.70.a) como por pulsos de potencial (Figura 3.70.b). Las voltametrías posteriores al electrodeposición mostraron una marcada corriente de reducción a unos 0,7 V, de origen desconocido, aunque se propone la reducción de oxígeno residual atrapado en el mayor volumen de poros creado (voltametrías *Post*).

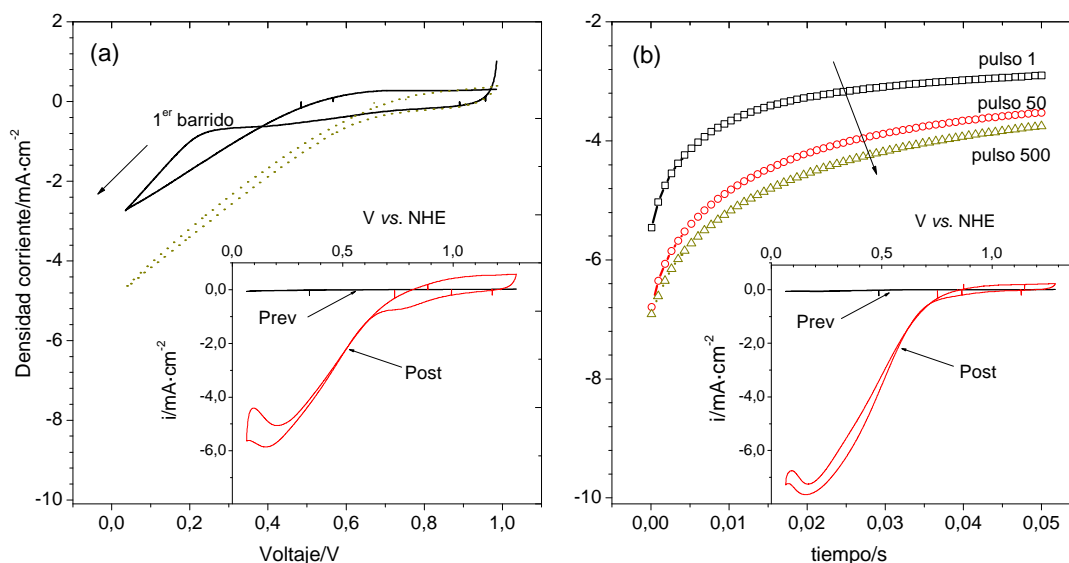


Figura 3.70. Voltametrías de activación y electrodeposición sobre electrodos teflonados. (a) 1<sup>er</sup> y último barrido de voltametrías típicas de depósito de Pt (Pt200CVT), b) Registro típico de intensidad durante  $t_{dep}$  en el electrodeposición de Pt por pulsos de potencial (Pt500PT). Insertos: Voltametrías cíclicas anteriores (Prev) y posteriores (Post) al electrodeposición, en  $H_2SO_4$  0,5 M a  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 3.2.5.2 Electrodo tipo multicapa

Para mejorar el acceso del oxígeno a la capa catalítica se diseñaron electrodos tipo multicapa, con varias capas dispuestas de forma sucesiva:

(GDL) Tela difusora de gases comercial con capa microporosa incorporada, igual a la utilizada en el resto de electrodos de esta tesis.

(M<sub>1</sub>) Primera capa delgada microporosa adicional, añadida mediante pulverización y con la composición descrita en 2.2.3, de 1-2  $\mu\text{m}$  de espesor. Este espesor no garantiza que la capa GDL sea electroquímicamente neutra por completo y tiene por objeto aumentar ligeramente el área electroactiva de GDL para el electrodeposición de Pt<sub>1</sub>.

(Pt<sub>1</sub>) Primera capa de partículas de Pt electrodepositado, con  $\frac{1}{4}$  del Pt total electrodepositado

(M<sub>2</sub>) Segunda capa microporosa adicional, de igual composición a M<sub>1</sub>, de espesor tal que Pt<sub>1</sub> no es electroquímicamente activo en medio líquido (5-10  $\mu\text{m}$ ). Se obtiene una elevada área electroactiva para el electrodeposición de Pt<sub>2</sub> y evitar el depósito preferente de Pt<sub>2</sub> sobre Pt<sub>1</sub>.

(Pt<sub>2</sub>) Segunda capa de partículas de Pt, con  $\frac{3}{4}$  del Pt total electrodepositado

En el apartado 4.4.3 del capítulo de Discusión se describe con mayor detalle el funcionamiento esperado de estos electrodos. Esta estructura introduce nuevos parámetros que deben ser optimizados: espesores óptimos, carga de catalizador adecuada en cada capa, composición de las capas microporosas, número de capas, etc.

Se prepararon 6 electrodos de Pt, 3 de ellos por voltametría cíclica, en las condiciones de la Tabla 3.17 y posteriormente ensayados en monocelda. Se añade una M al final de la nomenclatura anterior para indicar la estructura multicapa.

Tabla 3.17. Condiciones de electrodeposición de electrodos multicapa.  $V_{dep}$ : límite catódico de barrido en el caso de VC y potencial de depósito en el caso de P, número de ciclos o pulsos aplicados para Pt<sub>1</sub> y para Pt<sub>2</sub> (Figura 4.20),  $t_{dep}$ : tiempo durante el cual el electrodo es sometido a  $V_{dep}$  en la síntesis por pulsos.  $v$ : velocidad de barrido.

Electrodo	[Co <sup>2+</sup> ]/ M	[Pt <sup>4+</sup> ]/ M	$V_{dep}/V$	Nº ciclos o pulsos/ (Pt <sub>1</sub> +Pt <sub>2</sub> )	$t_{dep}$ / ms	$v/mV \cdot s^{-1}$
Pt1000CVM 0,05V	0	0,001	0,05	50+150	--	100
Pt500PM -0,5V	0	0,001	-0,5	250+750	50	--

En la Figura 3.71 se muestran las voltametrías y pulsos de electrodeposición en las dos fases (Pt<sub>1</sub> y Pt<sub>2</sub>), junto con las voltametrías obtenidas en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anterior al proceso y posteriores a cada fase. Las intensidades registradas durante el depósito de Pt<sub>1</sub> son ligeramente menores que las obtenidas en la fase Pt<sub>2</sub>, debido a la menor área electroactiva disponible (curvas *Prev* en la figura). El área disponible aumenta a valores similares a los de los electrodos de capa catalítica simple tras el depósito de M<sub>2</sub>, por lo que las voltametrías de electrodeposición de Pt<sub>2</sub> son similares a las obtenidas en los electrodos de capa catalítica simple. Las voltametrías y pulsos de preparación, en términos generales, repiten los patrones ya descritos para los electrodos de capa catalítica simple en cada una de sus fases Pt<sub>1</sub> y Pt<sub>2</sub>.

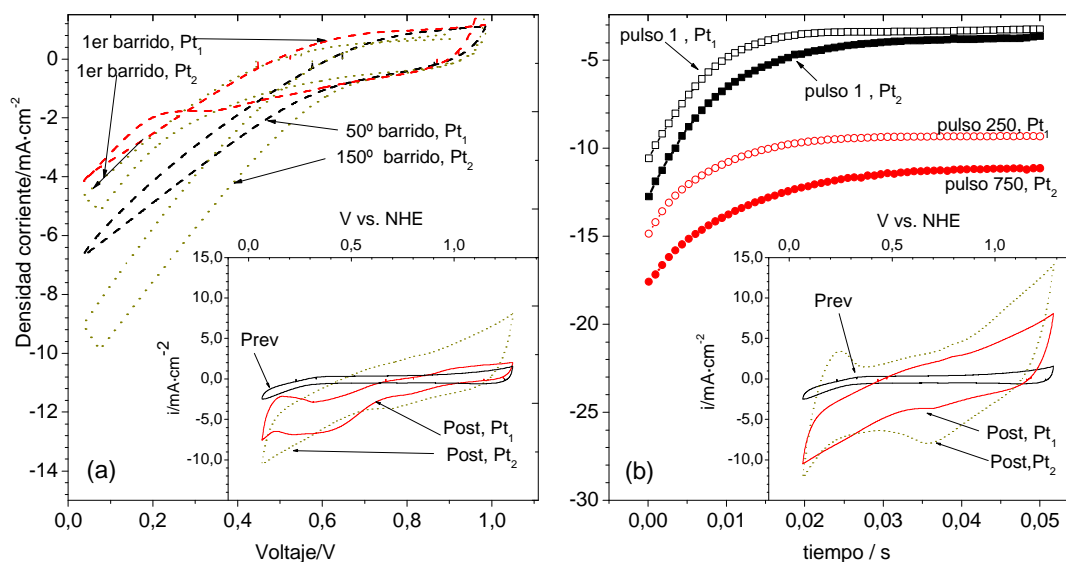


Figura 3.71 Voltametrías de activación y electrodeposición para electrodos tipo multicapa (a) 1er y último barrido del depósito de Pt<sub>1</sub> (línea discontinua) y Pt<sub>2</sub> (puntos) para voltametrías típicas de depósito (Pt200CVM), b) Registro típico de intensidad durante  $t_{dep}$  en el electrodeposición de Pt por pulsos de potencial (Pt1000PM) de Pt<sub>1</sub> (símbolos vacíos) y Pt<sub>2</sub> (símbolos llenos). Insertos: Voltametrías cíclicas en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M a 100 mV·s<sup>-1</sup> anteriores (*Prev*) y posteriores (*Post*) al electrodeposición de Pt<sub>1</sub> y Pt<sub>2</sub>.

### 3.3 Ensayos en monocelda con cátodo preparado por electrodeposición

Los electrodos preparados mediante electrodeposición fueron ensayados en monocelda. Para ello se dispusieron como electrodo catódico de un ensamblaje membrana-electrodo (MEA) de 15,2 cm<sup>2</sup> de área activa, con membrana de Nafion® como electrolito y un ánodo comercial (E-TEK Pt/C 0,25 mg<sub>Pt</sub>·cm<sup>-2</sup>). Los MEAs así preparados se ensayaron en un montaje y con una estación ya descrita en el apartado 2.3. Las monoceldas fueron sometidas a un único protocolo de ensayo (ver 2.3.2) de 1 semana de duración, que incluyó las siguientes medidas: curvas de polarización, resistencia interna de alta frecuencia (medida por impedancia a 1kHz), área electroactiva de Pt por desorción de H y medida de cruzamiento de gases (*crossover*). En este apartado se describen los resultados obtenidos.

Las curvas de polarización se llevaron a cabo bajo dos modos de caudal: caudal constante y factor estequiométrico constante. El caudal mínimo permitido en el modo de factor estequiométrico constante fue de 20 ml·min<sup>-1</sup>. Las condiciones para cada una de las dos modalidades se pueden encontrar en la Tabla 3.18. Se resaltan en negrita las condiciones tomadas como estándar en lo sucesivo. Las curvas de polarización se obtuvieron en pasos de demanda de corriente constante, desde altas demandas hacia bajas, tomando siempre el valor estacionario del voltaje de celda y resistencia interna después de al menos 5 minutos por paso.

Tabla 3.18. Condiciones de ensayo en monocelda utilizadas para estudio de los electrodos preparados por electrodeposición.

Temp.	Gas ánodo/cátodo	Caudal//F. estequiométrico (ánodo/cátodo)	Presión ánodo/cátodo, bar	Temp. Saturación an/cat
70 °C	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	150/150 ml·min <sup>-1</sup> // <b>1,5/3</b>	atm/atm, <b>1/1</b> , 2/2	70/70 °C

En experimentos de comparación en los que se utilizó un cátodo comercial E-TEK Pt/C 0,25 mg<sub>Pt</sub>·cm<sup>-2</sup> la resistencia interna medida a 1 kHz ( $R_{1kHz}$ ) en el montaje para caracterización de monoceldas fue de unos 200 mOhm·cm<sup>2</sup> para una monocelda con Nafion® 112 y de unos 400 mOhm·cm<sup>2</sup> en el caso del Nafion® 117 a 80 °C y 100% de humidificación. Las principales características de ambas membranas se recogen en la Tabla 3.19. De los datos de resistencia se desprende que hay una contribución resistiva adicional de 150 – 200 mOhm·cm<sup>2</sup> proveniente de los electrodos y contactos. Los ensayos de los electrodos preparados por electrodeposición se realizaron con Nafion® 117 como membrana. Las curvas de polarización y medidas de la resistencias interna del cátodo comercial se añaden a las siguientes figuras con el rótulo de E-TEK 0,25 para comparación con los valores obtenidos para los electrodos electrodepositados.

Tabla 3.19. Parámetros básicos de las membranas de Nafion® utilizadas en las MEAs para el ensayo en monocelda de los electrodos

Membrana	EW (g <sub>polimero</sub> /mol <sub>H<sup>+</sup></sub> )	Espesor nominal /μm	Espesor (100% HR) /μm	Conductividad a 80°C /S·cm <sup>-1</sup>	Resistencia (100% HR) mOhm·cm <sup>2</sup>
Nafion® 112	1100	51	58 [48]	0,105 (100% HR)[49]	55
Nafion® 117		178	208[48]	0,039 (60% HR)[49]	198

### Comprobación de cruzamiento de gases

Un excesivo flujo de hidrógeno molecular desde el cátodo al ánodo trae pérdidas en la corriente útil extraíble de la monocelda, además de provocar daños locales al cátodo por la reacción incontrolada con el oxígeno. Se llevaron a cabo medidas de la corriente de cruzamiento de hidrógeno desde el ánodo hasta el cátodo a través de la membrana de Nafion® (*crossover*). Para ello se siguió un protocolo que consiste en medidas de corrientes en monocelda con cátodo alimentado por N<sub>2</sub>, según se describió en 2.3.4.1. El fenómeno de cruzamiento depende de la facilidad de transporte del H<sub>2</sub> desde el compartimento anódico hasta el catódico, y se ve favorecido por altas presiones, altas temperaturas, bajas humedades relativas y un menor espesor de la membrana [50]. No se ve afectado por la composición de la capa catalítica. Las condiciones de operación, con presiones moderadas, temperatura de operación de 70°C, alta humedad relativa y el uso de Nafion® 117 minimizaron la corriente de cruzamiento durante las pruebas en monocelda. Las corriente de cruzamiento ( $i_x$ ) obtenida a 70°C, como extrapolación a condiciones de circuito abierto, fueron de alrededor de 0,1 mA·cm<sup>-2</sup> y, en general, se obtuvieron valores menores de 0,5 para el conjunto de los electrodos, por lo que este fenómeno no se ha incorporado a análisis posteriores. Estos valores están de acuerdo con lo reportado por otros autores en condiciones de operación similares ( $i_x = 0,7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  @ 80°C, 1atm y 100% HR) [51].

### 3.3.1 Electrodos preparados mediante voltametría cíclica

Se incluyen en este apartado los ensayos correspondientes a los electrodos preparados por voltametría cíclica con depósito de Pt y Pt-Co. Se ensayaron electrodos de Pt y Pt-Co preparados según la Tabla 3.20.



Tabla 3.20. Condiciones de electrodeposición por voltametría cíclica para los electrodos ensayados en monocelda.  $V_{an} - V_{cat}$  /V : límites catódico y anódico de barrido en cada ciclo. Otras condiciones comunes:  $[H_3BO_3]=0,2$  M, temperatura ambiente, borboteo de  $N_2$ .

Catalizador	$[Co^{2+}]$ / M	$[Pt^{4+}]$ / M	$V_{an} - V_{cat}$ /V	Nº ciclos	$v/mV \cdot s^{-1}$
Pt	0	0,001	$0,05 \div 0,9$	100	100
Pt	0	0,001	$0,05 \div 0,9$	200	100
Pt-Co	0,5	0,001	$-0,5 \div 0,9$	100	100
Pt-Co	0,5	0,001	$-0,8 \div 0,0$	100	100

### 3.3.1.1 Curvas de polarización

En las figuras siguientes se recogen las curvas de polarización y las medidas de resistencia interna a 1 kHz obtenidas en los ensayos en monocelda de los electrodos preparados mediante voltametría cíclica.

#### Electrodos de Pt

En la Figura 3.72 se muestran las curvas de polarización de monoceldas con cátodos de Pt electrodeositado, preparados tras aplicar 100 y 200 ciclos. También se muestran las resistencias internas medidas a una frecuencia de 1 kHz ( $R_{1kHz}$ ). Se observa que a bajas demandas de corriente, ( $i < 150$  mA·cm<sup>-2</sup>) se dan mayores voltajes de celda con mayor cantidad de Pt (electrodo Pt200CV 0.05V). Del detalle en la figura se deduce una mayor corriente de intercambio y una menor pendiente de Tafel para este último. El electrodo Pt100CV 0.05V mostró sin embargo mejor respuesta a altas demandas de corriente, a pesar de presentar mayor  $R_{1kHz}$ . Esto puede indicar, bien una contribución resistiva de baja frecuencia (por debajo de 1kHz), o bien una temprana participación de la limitación por difusión de oxígeno a los centros activos en el electrodo Pt200CV 0.05V, debido al bloqueo parcial del aporte de oxígeno al Pt más superficial. Lo último puede ser consecuencia de la formación de finas láminas de Pt por coalescencia de partículas en algunas zonas del electrodo, provocado por el mayor número de ciclos aplicados, como sugieren los resultados de SEM, apartado 3.2.3.1. Los valores de  $R_{1kHz}$  obtenidos fueron similares a los de la MEA con cátodo comercial.

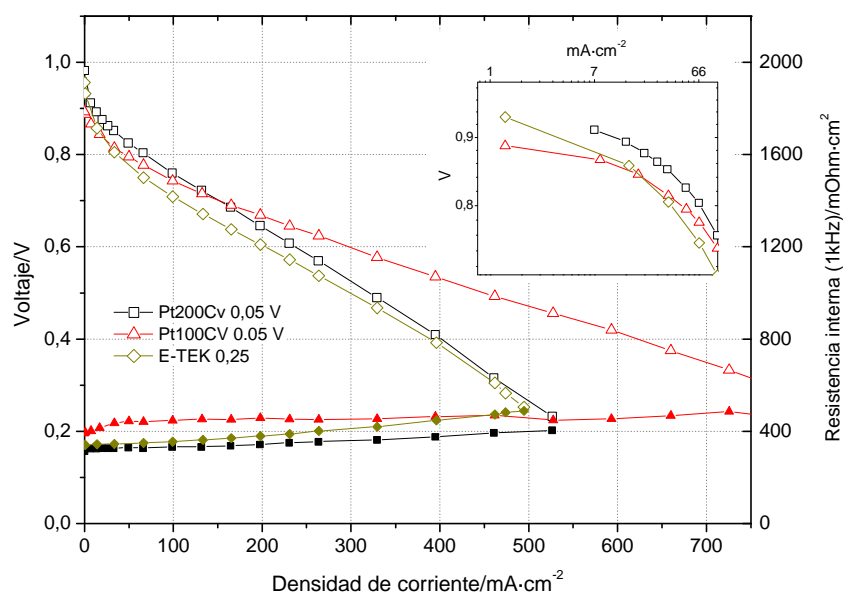


Figura 3.72. Curva de polarización experimental (símbolos vacíos) y resistencia interna medida a 1 kHz (símbolos llenos correspondientes) de monoceldas preparadas con cátodo de Pt electrodepositado por voltametría cíclica. Se muestra la curva para un electrodo comercial E-TEK 0,25  $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Resto de condiciones de ensayo estándar. (Ver 2.3.2). Inserto: representación logarítmica de las curvas de polarización a bajas demandas de corriente. Cantidad de Pt medida por ICP-AES: 0,12  $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Pt100CV 0.05 V) y 0,21  $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Pt200CV 0.05V).

### Electrodos de Pt-Co

Los electrodos con aleación de Pt-Co, formada bajo ciertas condiciones de preparación, ver Tabla 3.20, se sometieron a ensayos en monocelda. Resultados de electrodos preparados con distinto límite catódico de barrido,  $V_{\text{cat}}$ , y con distinta membrana de Nafion® se muestran en la Figura 3.73.

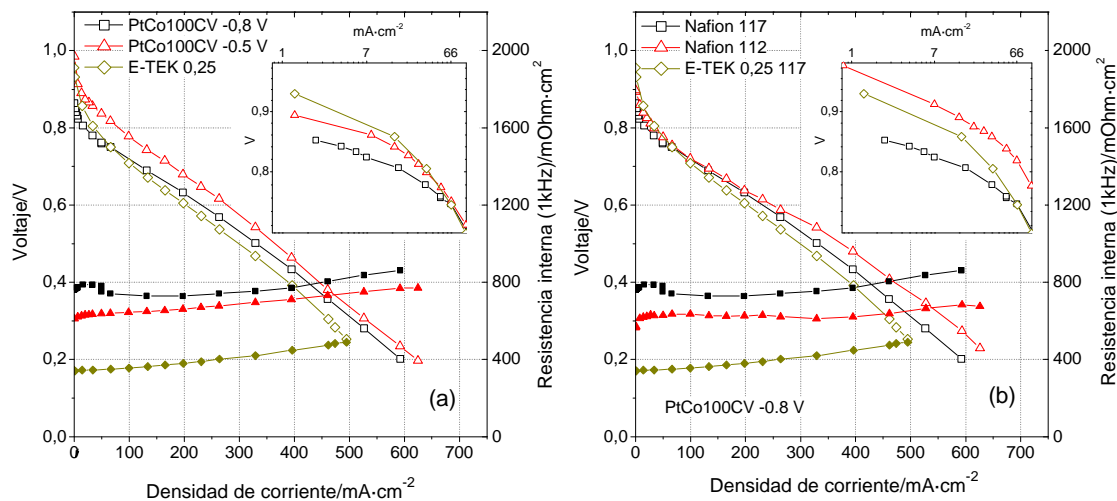


Figura 3.73. Curva de polarización experimental (símbolos vacíos) y resistencia interna medida a 1 kHz (símbolos llenos correspondientes) de monoceldas preparadas con cátodo de aleación Pt-Co preparados por voltametría cíclica, a) con distinto voltaje catódico (ver Tabla 3.20), y b) con distinta membrana de Nafion® 112 y 117 (ver Tabla 3.20). Se muestra la curva para un electrodo comercial E-TEK 0,25  $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  ensayado con Nafion® 117 como membrana. Inserto: representación logarítmica de las curvas de polarización a bajas demandas de corriente. Condiciones de ensayo estándar (ver 2.3.2). La cantidad de Pt en este tipo de electrodos (PtCo100CV -0,8 V) a partir de medidas por ICP-AES, es de aproximadamente 0,06  $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Se registraron valores de  $R_{1\text{kHz}}$  por encima de 600  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  en todas las monoceldas ensayadas, sensiblemente superiores a las monoceldas con electrodos comerciales (300-400  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ), lo que hay que atribuir a una alta resistencia de los cátodos electrode depositados. La presencia de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  u óxidos de Co, detectados mediante XPS y retenidos dentro de la estructura formada durante el electrodeposición, puede explicar este resultado. Como consecuencia, las curvas IV mostraron menores voltajes a demandas medias-altas. La Figura 3.73.a contiene las curvas IV de electrodos preparados con  $V_{\text{cat}} = -0,5$  y  $-0,8$  V (electrodos PtCo100CV -0,5V y PtCo100CV -0,8V). El electrodo PtCo100CV -0,5V muestra voltajes más altos a cualquier demanda, especialmente a bajas (ver detalle). Su  $R_{1\text{kHz}}$ , aunque elevado ( $> 600 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) es ligeramente inferior a la registrada para el PtCo100CV -0,8 V (unos 800  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ). Como dato diferencial más significativo, las condiciones de preparación de este último favorecen una menor eficiencia faradaica, por la mayor corriente de evolución de  $\text{H}_2$ . Así, comparando datos de carga eléctrica medida durante electrodeposición y cantidad de Pt medida por ICP-AES, la eficiencia faradaica de PtCo100CV -0,8 V es de alrededor de un 1%, mientras que para PtCo100CV -0,5V es de un 5% aproximadamente (ver 3.2.4.2). A su vez, una mayor evolución de  $\text{H}_2$  eleva el pH del electrolito adyacente a la superficie, favoreciendo el depósito de óxidos de Co que pueden quedar retenidos en la estructura de la capa catalítica, como se ha mencionado anteriormente.

Las medidas con distinto electrolito se muestran en la Figura 3.73.b) para el electrodo PtCo100CV -0,8V. La membrana de Nafion® 112 tiene una resistencia de unos 150 mOhm·cm<sup>2</sup> inferior a la de Nafion® 117. Sin embargo, la mejora producida en el voltaje al utilizar aquella fue menor que la esperada, lo que apunta a que los electrodos de aleación Pt-Co son responsables de una alta contribución a la resistencia interna de la monocelda, por la baja conductividad (protónica y/o electrónica) de la capa catalítica. También, a altas demandas, puede haber mayores limitaciones en el transporte de oxígeno hasta los centros activos.

Al final de este apartado, junto con el resto de electrodos estudiados, se recogen en la Tabla 3.24 los principales resultados obtenidos de los ensayos en monocelda y de las medidas de área y masa de Pt depositado y se comparan con los correspondientes valores para el electrodo comercial.

### **3.3.1.2 Medidas del área electroactiva de Pt**

Se midieron las áreas electroactivas de Pt expuestas a partir de la integración de la carga de desorción de H sobre Pt según el procedimiento explicado en [52]. Se llevaron a cabo medidas a 30 °C y a varias velocidades de barrido (10, 20, 50 y 100 mV·s<sup>-1</sup>).

Al aplicar dicho procedimiento a los electrodos preparados mediante electrodeposición se observan ciertas pautas. Dichos resultados, enumerados a continuación, se reflejan en la Figura 3.74, donde se muestra el cálculo para el electrodo Pt100CV 0,05V. Los resultados obtenidos son: (i) los valores de la carga de desorción de H medidos fueron un orden de magnitud menor a los obtenidos para el electrodo comercial (Figura 3.74.a), y (ii) se obtuvieron valores crecientes de área de Pt expuesta al aumentar la velocidad de barrido, alcanzándose, por lo general, un valor estable a una velocidad de 50 o 100 mV·s<sup>-1</sup>. Se tomó, siguiendo nuestra metodología, este último valor como el área de Pt electroactiva (Figura 3.74.b). La disminución de área a baja velocidad se ha atribuido, para electrodos Pt/C estándares, a los procesos de corrosión del soporte carbonoso a bajas velocidades. Los productos de la corrosión resultantes pueden impedir el acceso del H<sub>2</sub> a los sitios activos. Sin embargo, no se aprecia a altas velocidades la limitación por transporte de protones observada en electrodos estándares [52].

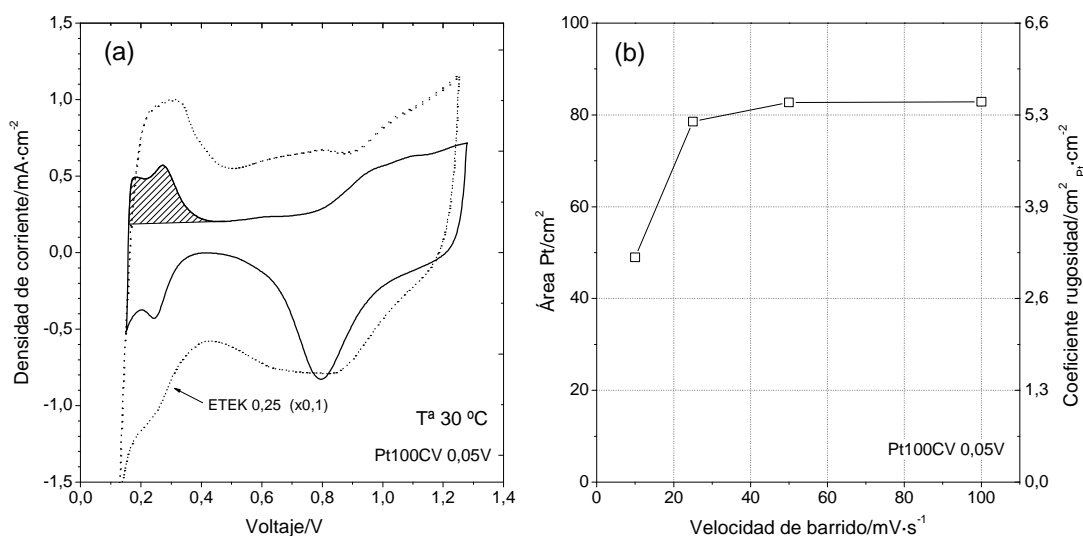


Figura 3.74. Medida de área de Pt electroactiva por adsorción de H, sobre electrodo Pt100CV 0,05 V (a) Voltametría cíclica y comparada con electrodo comercial. Se indica el área integrada para la obtención de la carga de desorción de H. (b) Área de Pt medida a 30°C a varias velocidades de barrido.

Por su parte, los electrodos de Pt-Co mostraron mayores valores medios de área expuesta, a pesar de electrodeponerse una menor cantidad de Pt en su superficie para igual número de ciclos (ver 3.2.4.2). Este resultado confirma que, debido al limitado espesor disponible de la superficie carbonosa para el electrodeposición de Pt (= superficie activada), se requiere de pocos ciclos para obtener una elevada área específica. Aumentar el número de ciclos reduce el área activa por la aglomeración de las partículas de Pt ya existentes. Las medidas de área electroactiva típicas de estos electrodos se recogen en la Tabla 3.24.

### 3.3.1.3 Medidas de durabilidad

En algunos de los electrodos se llevaron a cabo ensayos de mayor duración, hasta unas 100 horas, con objeto de estudiar su estabilidad en este rango. Normalmente, según el protocolo de caracterización de monoceldas seguido en el laboratorio, cada monocelda se ensaya durante al menos 4 días en continuo, con realización intercalada de los ensayos descritos en los apartados anteriores (curvas de polarización, medida de área de Pt). Durante el arranque de la monocelda tiene lugar una subida inicial de voltaje como consecuencia de la humidificación de la membrana y los electrodos, Figura 3.75. A partir de un punto máximo que se alcanza tras unas 12 – 24 horas, se observa un comportamiento estacionario en electrodos estándar. Los valores de degradación típica de los componentes de una monocelda PEMFC en operación continua, de unos 10  $\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$  [53], no fueron medibles en este rango de tiempos, ya que implica una bajada de voltaje de 1 mV por cada 100 horas de funcionamiento. Los registros de voltaje para el electrodo Pt100CV -0,8V y un electrodo comercial, donde se aprecia lo comentado, se muestran en la Figura 3.75.

Las condiciones estacionarias fueron iguales para los electrodos electrodepositados y comercial, salvo la temperatura de operación, que fue de 80 °C para este último. El voltaje medido en las condiciones estacionarias (ver figura) de los electrodos electrodepositados fue alrededor de 100 mV inferior al registrado por el electrodo comercial a lo largo de todo el ensayo.

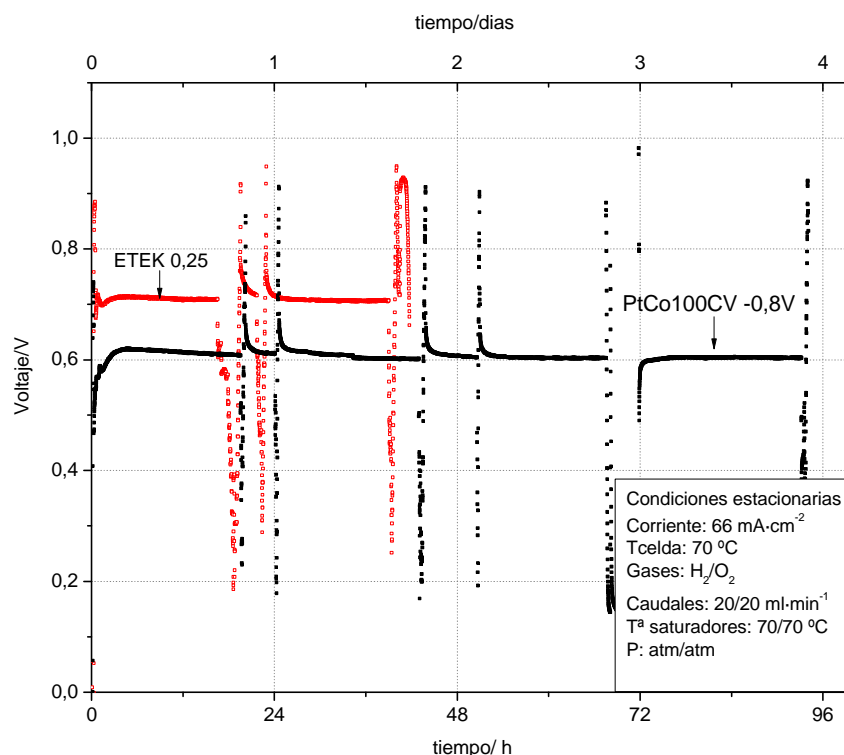


Figura 3.75. Registro de voltaje durante la operación de una monocelda con cátodo PtCo100CV -0,8 V, como caso típico. En línea discontinua la evolución de una monocelda con cátodo comercial.

### 3.3.2 Electrodos preparados mediante pulsos de potencial

Se incluyen en este apartado los ensayos correspondientes a los electrodos preparados por pulsos de potencial con depósito de Pt y Pt-Co. Fueron sometidos al mismo protocolo de ensayos que el ya descrito para los preparados mediante voltametría cíclica, apartado 3.3.1. Se ensayaron electrodos preparados en las condiciones de la Tabla 3.21.

Tabla 3.21. Condiciones de electrodeposición utilizadas para la preparación de electrodos de Pt y Pt-Co por pulsos de potencial para ensayos en monocelda.  $V_{dep}$ : potencial de depósito.  $t_{dep}$ : tiempo durante el cual  $V_{dep}$  es aplicado. Otras condiciones comunes: tiempo de relajación entre pulsos 2s, sometido a potencial de circuito abierto,  $[H_3BO_3]=0,2$  M, temperatura ambiente, borboteo de  $N_2$ .

Catalizador	$[Co^{2+}]$ / M	$[Pt^{4+}]$ / M	$V_{dep}/V$	Nº pulsos	$t_{dep}/ms$
Pt	0	0,001	-0,2	500,1000,2000	50
Pt	0	0,001	-0,5	500,1000,2000	50
Pt-Co	0,5	0,001	-0,8	500	50

### 3.3.2.1 Curvas de polarización

En las figuras siguientes se recogen las curvas de polarización y las medidas de resistencia interna a 1 kHz obtenidas en los ensayos en monocelda de los electrodos preparados mediante pulsos de potencial.

#### Electrodos de Pt

Los electrodos de Pt preparados por pulsos de potencial mostraron, en general, importantes limitaciones debidas a corriente límite por transporte de oxígeno, como consecuencia, principalmente, de las bajas cantidades de Pt ( $< 0,02 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) electrodepositadas mediante este método. Electrodos preparados por pulsos de potencial se muestran en la Figura 3.76. Se observa una mejora del comportamiento con el número de pulsos para electrodos preparados a -0,2 V. Las resistencias internas de las monoceldas,  $R_{1kHz}$ , fueron mayores que las registradas para monoceldas con cátodos preparados por voltametría cíclica. Por lo tanto, la reducida cantidad de Pt electrodepositada y la mayor resistencia interna limitaron en gran medida el comportamiento de estos electrodos. El potencial de depósito,  $V_{dep}$ , más negativo, da lugar a mayores corrientes durante el electrodeposición (apartado 3.2.2.2), pero a una disminución de la eficiencia faradaica, por una mayor evolución de  $H_2$  durante el proceso. Además parece haber una reducción de la cantidad de Pt electrodepositado. De los detalles en la figura se comprueba cómo no hay variación apreciable en las pendientes de Tafel de los electrodos, resultado esperado pues el catalizador no varía de entre los distintos electrodos.

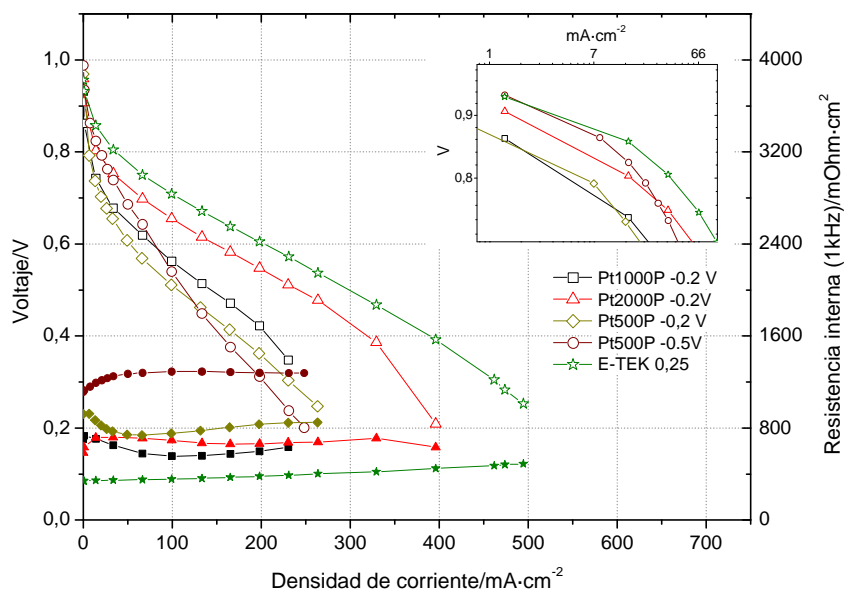


Figura 3.76. Curvas de polarización experimental (símbolos vacíos) y resistencias internas medida a 1 kHz (símbolos llenos correspondientes) de monoceldas con cátodo de Pt preparados por pulsos de potencial con variación del número de pulsos y potencial de depósito. Se muestra la curva para un electrodo comercial. Inserto: representación logarítmica de las curvas de polarización a bajas demandas de corriente. Resto de condiciones de ensayo estándar. (ver 2.3.2). Cantidad de Pt medida por integración de la corriente de electrodeposición: Pt500P -0,2V: 0,03  $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ , Pt1000P -0,2V: 0,08  $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ , Pt2000P -0,2V: 0,18  $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  y Pt500P -0,5V: 0,37  $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

En la Tabla 3.24 se recogen los principales resultados obtenidos de los ensayos en monocelda y de las medidas de área y masa de Pt depositado y se comparan con los correspondientes valores para el electrodo comercial.

### Electrodos de Pt-Co

La formación de aleación de Pt y Co fue comprobada bajo ciertas condiciones de preparación, ver 3.2.3. Así, se probaron en monocelda electrodos del tipo PtCo500P -0,8V, cuya curva de polarización medida en condiciones estándar se muestra en la Figura 3.77 (las condiciones estándar de medida se representa por rombos).

Estos electrodos mostraron un mejor comportamiento que los de Pt, a pesar de contener menor cantidad de catalizador ( $\sim 0,012 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ , según ICP-AES, apartado 3.2.4.2). El valor de  $R_{1\text{kHz}}$  osciló alrededor de  $500 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^2$ . Se midieron altos potenciales a bajas demandas de corriente, ver detalle en la figura, indicando una buena actividad electrocatalítica. El carácter lineal de la curva hasta el voltaje final alcanzado descarta una limitación dominante de la corriente por difusión de oxígeno. Puede concluirse que dichos electrodos mostraron una adecuada estructura en la capa catalítica para la gestión del agua producida, estando más limitados por su resistencia óhmica.



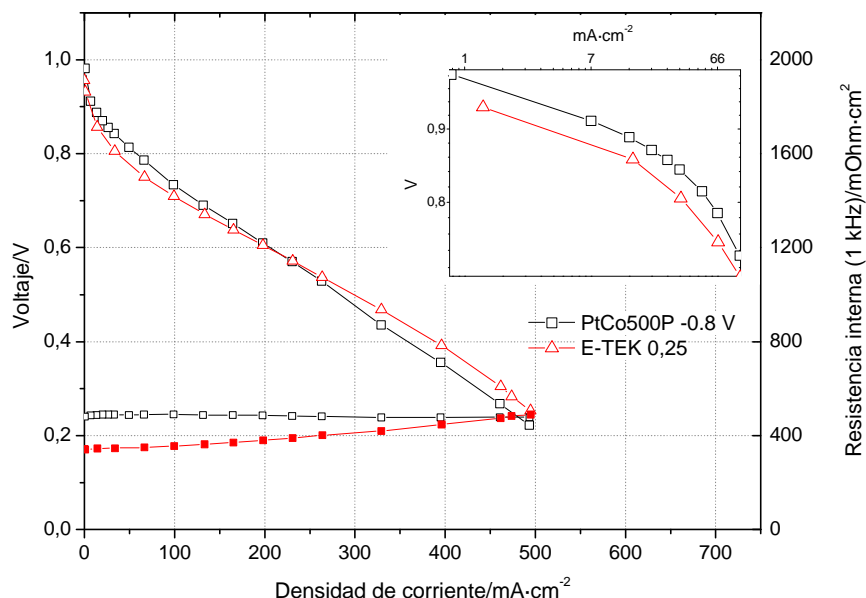


Figura 3.77. Curvas de polarización experimental (símbolos vacíos) y resistencias internas medida a 1 kHz (símbolos llenos correspondientes) de monoceldas con cátodo de Pt-Co preparado por pulsos de potencial en las condiciones PtCo500P -0,8 V. Se muestra la curva para un electrodo comercial. Inserto: representación logarítmica de las curvas de polarización a bajas demandas de corriente. Resto de condiciones de ensayo estándar. (ver 2.3.2). Cantidad de Pt medida por ICP-AES: PtCo500P -0,8V:  $0,012 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Al final de este apartado, junto con el resto de electrodos estudiados, se recogen en la Tabla 3.24 los principales resultados obtenidos de los ensayos en monocelda y de las medidas de área y masa de Pt depositado y se comparan con los correspondientes valores para el electrodo comercial.

### 3.3.2.2 Medidas del área electroactiva de Pt

La medida del área electroactiva para los electrodos preparados por pulsos de potencial mostró los mismos patrones detectados en la medición de los electrodos preparados mediante voltametría cíclica (ver 3.3.1.2).

Las medidas de área obtenidas fueron comparables a las obtenidas mediante voltametría cíclica, a pesar de la menor cantidad de Pt presente en los electrodos. Este resultado apoya el hecho de que la síntesis por pulsos consigue una distribución del Pt en partículas con mayor dispersión y por lo tanto, mayor área electroactiva, mientras que la síntesis por voltametría facilita la aglomeración de partículas de Pt si no se controla el número de barridos para evitarlo. Las medidas de área electroactiva típicas de estos electrodos se recogen en la Tabla 3.24.

### 3.3.2.3 Medidas de durabilidad

Los electrodos preparados mediante pulsos de potencial fueron sometidos a las mismas pruebas de durabilidad en monocelda que los correspondientes preparados mediante voltametría cíclica. El comportamiento observado reprodujo el observado en la Figura 3.75. Cabe destacar que el voltaje medio registrado en las mismas condiciones estacionarias de ensayo fue inferior a los registrados para voltametría cíclica, como se muestra en la Figura 3.78 para el caso del electrodo Pt2000P -0,2V. Las monoceldas con cátodos preparados mediante pulsos mostraron un voltaje medio durante el ensayo de alrededor de 0,5 V, frente a 0,6 V para el caso de voltametría cíclica.

En algunos casos, se observaron caídas de potencial repentinas de la monocelda, tras algunas decenas de horas de funcionamiento, hasta el fallo total. Estos fallos se asociaron bien a corrientes parásitas por falso contacto entre electrodos o bien perforamientos de la membrana (*pin holes*). Así, en algún caso se detectó una deformación de la voltametría cíclica de área de Pt expuesta que podría estar asociada a una nueva resistencia óhmica en paralelo, mientras que en otros un aumento de la corriente de cruzamiento de gases.

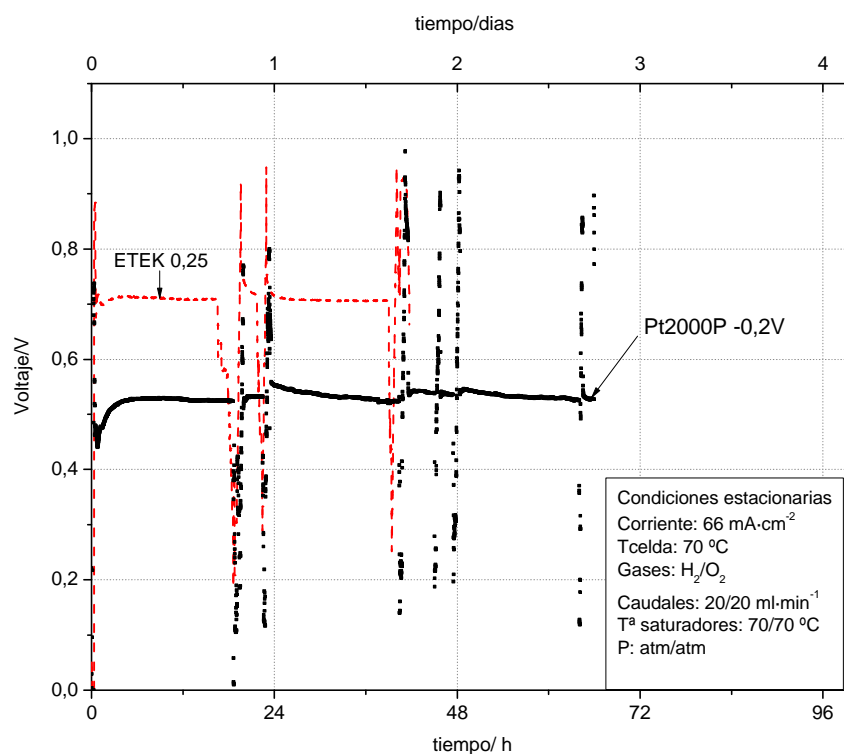


Figura 3.78. Registro de voltaje durante la operación de una monocelda con cátodo Pt2000P - 0,2 V como caso típico. En línea discontinua la evolución de una monocelda con cátodo comercial E-TEK 0,25.

### 3.3.3 Influencia de las condiciones de operación y la preparación de los sustratos

Las distintas condiciones de operación de los ensayos en monocelda se recogen en la Tabla 3.18. En este apartado se describe, sobre las curvas de polarización, la influencia de la temperatura y presión de operación de la monocelda y del régimen de aporte de gases a la monocelda (caudales constantes o factor estequiométrico constante). En un segundo apartado se muestra la influencia de la activación del sustrato electródico.

#### 3.3.3.1 Influencia de las condiciones de operación

##### *Influencia de la temperatura*

Un aumento de la temperatura de trabajo favorece la cinética de la RRO [51], la conductividad de la membrana [49] y la difusión de oxígeno a la capa catalítica, mientras que reduce el potencial termodinámico disponible [51]. La temperatura óptima de operación de las monoceldas en todos los casos de electrodos preparados mediante electrodeposición fue de alrededor de 70 °C, mientras que en el caso de la monoceldas con cátodo comercial la temperatura óptima fue de 80°C. A dichas temperaturas se obtuvieron los menores valores de resistencia interna y los valores más elevados de voltaje para una demanda de corriente de 1 A. La razón de este fenómeno no está clara, aunque puede estar relacionado con una mayor sensibilidad de la capa catalítica a los productos de corrosión del soporte carbonoso, favorecida a altas temperaturas.

##### *Influencia de la presión*

Un aumento de la presión de trabajo favorece la humidificación de la membrana, la cinética de RRO y el potencial termodinámico [51], además de favorecer el transporte de oxígeno a los centros activos por el aumento del gradiente de presión. Los electrodos preparados mediante electrodeposición mostraron una sensibilidad algo mayor que el electrodo comercial a la presión de trabajo. En general, los ensayos pusieron de manifiesto electrodos con un transporte de oxígeno altamente dificultado a presión atmosférica, que al aumentar la presión mejora, como se observa en la Figura 3.79.a

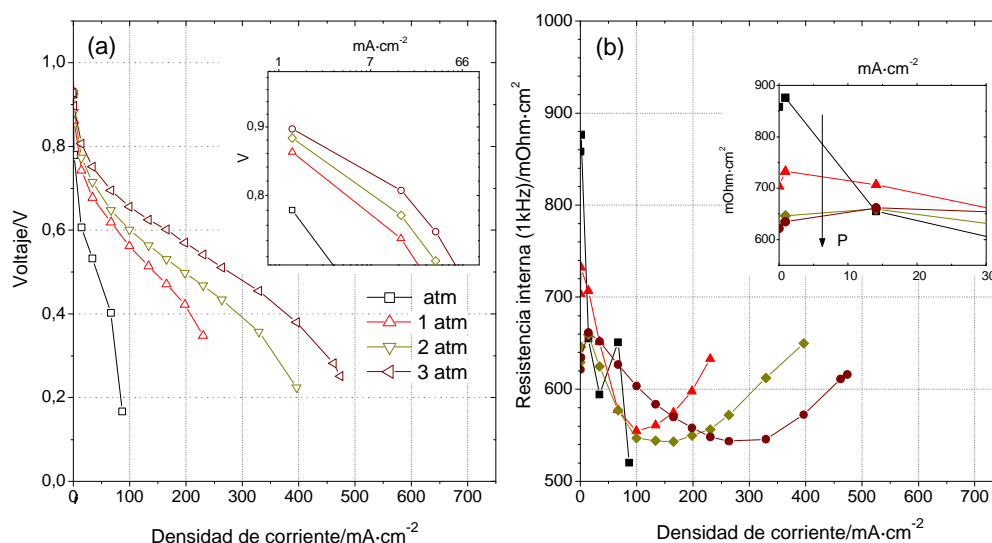


Figura 3.79. Influencia de la presión de trabajo en electrodos preparados mediante electrodeposición a través de un caso típico, Pt1000P -0,2V. (a) Curvas de polarización experimental (símbolos vacíos). Inserto: representación logarítmica de las curvas de polarización a bajas demandas de corriente y (b) resistencias internas medida a 1 kHz (símbolos llenos correspondientes). Inserto: influencia de la presión en la resistencia interna a bajas demandas de corriente. Presiones aplicadas: atmosférica, 1 atm, 2 atm y 3 atm. Cantidad de Pt medida por integración de la corriente de electrodeposición:  $0,07 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

El detalle de la subfigura (a) muestra pendientes de Tafel similares entre sí para las presiones de 1,2 y 3 atmósferas. Otro efecto deseable de un aumento de presión es la mayor facilidad para asegurar una buena humidificación de la membrana. Este efecto de una pobre humidificación de la membrana, que conlleva una mayor resistencia óhmica, se pone de manifiesto en el detalle de la subfigura (b), en un caso en el que se hizo que el grado de humidificación de los gases no alcanzase el 100%HR: se observa cómo la  $R_{1\text{kHz}}$  disminuye a medida que aumenta la presión a bajas demandas, cuando la producción de agua es escasa y la membrana tiende a secarse como consecuencia de un exceso de gas de alimentación. Este efecto tiende a desaparecer cuanto mayor es la presión de trabajo y para demandas superiores a unos  $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , cuando el agua producida contrarresta la falta de humedad de los gases a la entrada.

### ***Influencia del régimen de alimentación de los gases reactantes***

Los gases reactantes  $\text{H}_2/\text{O}_2$  alimentaron la monocelda bajo dos distintos regímenes: caudales constantes de  $150 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  (CC) y factor estequiométrico constante 1,5/3 (FE), con un mínimo de  $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  a bajas demandas de corriente. La influencia de ambos regímenes de caudales a altas demandas de corriente fue poco significativa, mientras que a bajas corrientes el régimen CC favorece la deshidratación de la membrana, lo que puede provocar un aumento de  $R_{1\text{kHz}}$ . Estos efectos se ponen de manifiesto en la Figura 3.80. La señal de  $R_{1\text{kHz}}$  para la curva CC 150/150, 1 atm (triángulos rojos llenos) sufre un aumento a bajas densidades de corriente

como consecuencia de lo anterior, mientras que en las condiciones FE 1,5/3, 1atm, (rombos amarillos llenos), no existe una deshidratación apreciable y por lo tanto la  $R_{1\text{kHz}}$  permanece constante. En las condiciones más desfavorables, es decir, caudales constantes y baja presión (CC 150/150, 1 atm, cuadrados negros llenos) el efecto combinado de la menor presión y caudal constante es fácilmente apreciable, extendiéndose hasta demandas de  $300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En estos casos no es posible realizar un análisis cinético adecuado a bajas demandas de corriente.

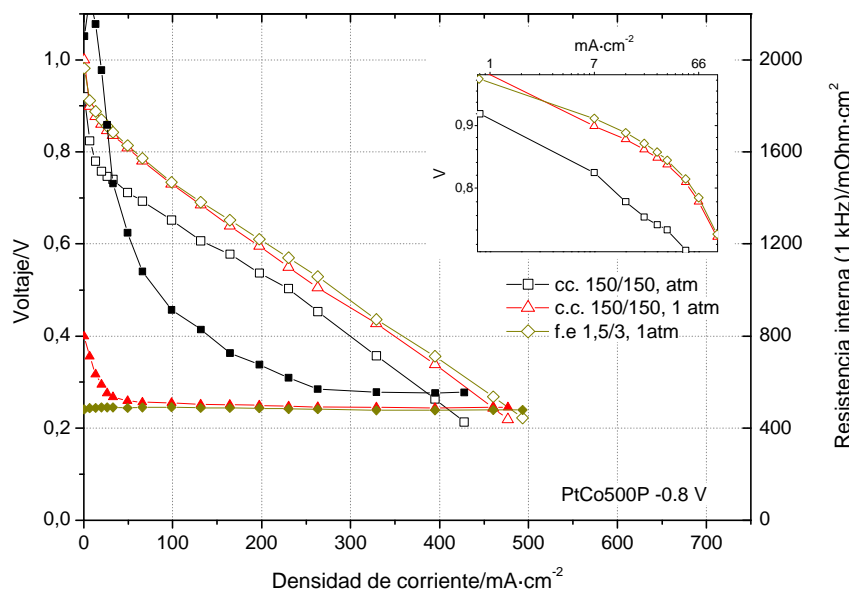


Figura 3.80. Curvas de polarización experimental (símbolos vacíos) y resistencia interna medida a 1 kHz (símbolos llenos correspondientes) para una monocelda con cátodo de Pt-Co preparado por pulsos de potencial (Pt500P -0,8V), en distintas condiciones de ensayo. Inserto: representación logarítmica de las curvas de polarización a bajas demandas de corriente. Condiciones experimentales de ensayo: caudales  $\text{H}_2/\text{O}_2$ :  $150 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  y presión atmosférica (cuadrados negros), caudales  $\text{H}_2/\text{O}_2$   $150 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  y 1 atm (triángulos rojos), factor estequiométrico constante 1,5/3 y 1 atm (rombos amarillos). Resto de condiciones estándar (ver 2.3.2). Cantidad de Pt, determinada por ICP-AES:  $0,012 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

### 3.3.3.2 Influencia de la preparación de los sustratos

Se prepararon electrodos en las mismas condiciones mediante voltametría cíclica sin activación previa, con activación química y con activación electroquímica para su comparación (ver apartado 3.2.1.2). Las áreas de Pt expuestas medidas por desorción de H mostraron claras diferencias entre sí, como se aprecia en la siguiente tabla:

Tabla 3.22. Medidas de área de negro de carbón y de Pt para electrodos preparados por voltametría cíclica. Área negro de carbón: área de negro de carbón por  $\text{cm}^2$  geométrico disponible electroquímicamente antes del proceso de electrodeposición. Área de Pt: área medida por desorción de H referida al área geométrica.

Activación	Área negro de carbón/ $(\text{cm}^2_{\text{V}} \cdot \text{cm}^{-2})$	Área de Pt $/(\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^{-2})$
No activada	16	0,098
electroquímica.	52	0,763
química	246	5,460

Si se considera una capacidad diferencial para la superficie del electrodo antes del electrodeposición igual a la del carbono Vulcan ( $8 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ , [5]), un área específica de  $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y una densidad de  $0,264 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  y se toma la corriente de doble capa correspondiente a las tres voltametrías correspondientes en la Figura 3.59c, se puede estimar el área de negro de carbón accesible electroquímicamente para el electrodeposición, calculada en la columna central de la tabla. De la comparación con la tercera columna se sigue que el área de Pt tras el proceso de electrodeposición parece crecer más que proporcionalmente respecto al área disponible de negro de carbón al inicio del mismo, por lo que cada aumento en ésta, como consecuencia de tratamientos de activación más severos, implica mayores aumentos del área de Pt tras la síntesis. En Figura 3.81 se muestra una representación gráfica de este comportamiento.

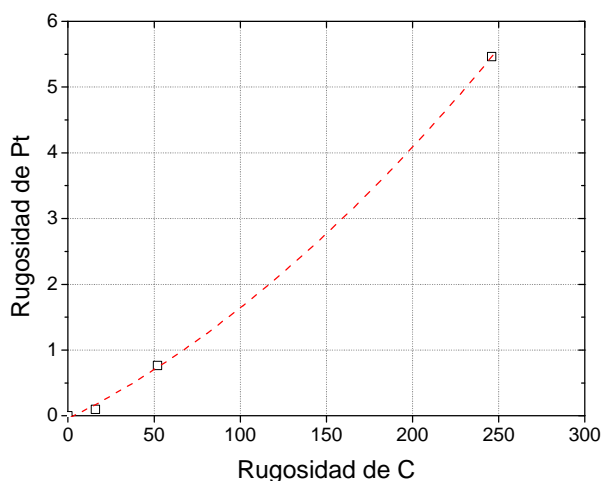


Figura 3.81. Representación gráfica de los valores de la Tabla 3.22, para los coeficientes de rugosidad de Pt electrodepositado frente al de C del sustrato.

Lo anterior confirma los resultados de 3.2.1.2, donde la mayor área disponible de carbono para el electrodeposición facilita una mejor distribución del Pt electrodepositado. Una mayor área de Pt expuesta favorece un mejor rendimiento del electrodo, como se refleja en las curvas de polarización, Figura 3.82. En el electrodo no activado el acceso impedido del oxígeno a la totalidad de los centros activos conllevó una muy baja utilización, incluso a bajas demandas, lo que impidió un buen funcionamiento, ver detalle de la figura. Es interesante notar que la

activación electroquímica parece mejorar el funcionamiento de la monocelda a bajas densidades de corriente, mientras que para altas densidades de corriente el comportamiento es mejor para la activación química, aunque las cantidades de platino difieren (0,12, 0,8 y 3  $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  para la no activada, activada electroquímicamente y químicamente, respectivamente, obtenidas a partir de la integración de la carga de electrodeposición, ver 3.2.4.1).

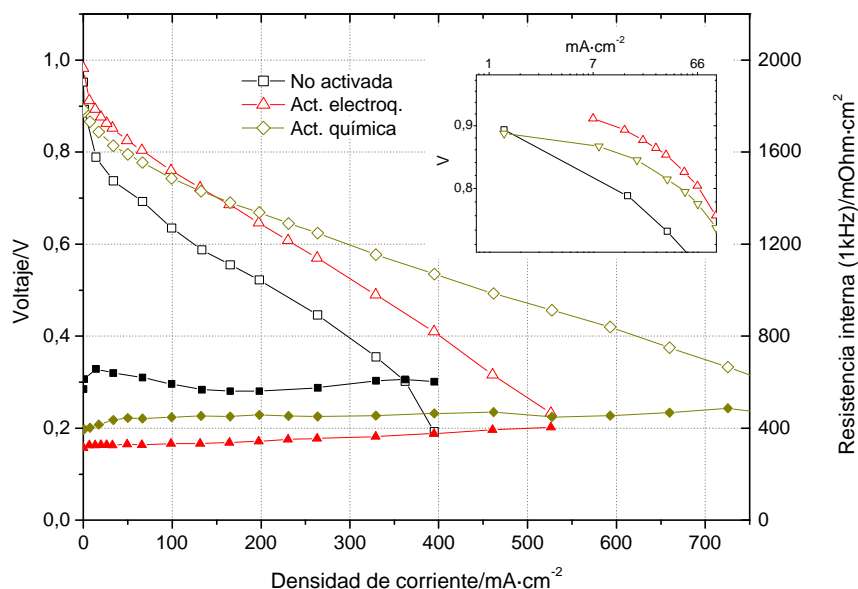


Figura 3.82. Curvas de polarización de monoceldas con cátodo electrodepositado (Pt200CV 0,05V) sobre sustratos de negro de carbón sometidos a distinta activación del sustrato: sustrato no activado (rombos), activado químicamente (estrellas) y electroquímicamente (círculos). Inserto: representación logarítmica de las curvas de polarización a bajas demandas de corriente. Rugosidad de Pt medida: no activada:  $0,098 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ , activada electroquímicamente:  $0,763 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ , activada químicamente:  $5,46 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ .

### 3.3.4 Resumen de los ensayos en monocelda

Se reúnen en este apartado los principales resultados descritos en los apartados anteriores sobre los ensayos de electrodos preparados por electrodeposición.

Los resultados obtenidos en los ensayos de monocelda mostraron la influencia de las condiciones de preparación de los electrodos (método, número de pulsos/ciclos, composición de la disolución, voltajes de electrodeposición, etc). En esta tesis se estudian los parámetros más importantes que afectan a la preparación de electrodos por electrodeposición, descritos en el apartado 3.2. En la Figura 3.83 se han reunido las mejores condiciones de preparación resultantes para cada método y electrocatalizador. El método de electrodeposición por pulsos da lugar a menores cargas de Pt ( $< 0,05 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  en esta tesis), así los electrodos preparados mediante pulsos mostraron menores rendimientos para cualquier demanda de corriente, al

tener una menor cantidad de Pt electrodepositado, mientras que los electrodos preparados por voltametría cíclica mostraron un buen comportamiento, superior al electrodo comercial a cualquier demanda. A bajas demandas de corriente, Figura 3.83.a, los electrodos preparados con cátodos de Pt-Co mostraron mayores voltajes que el electrodo comercial y una pendiente de Tafel similar. Las resistencias internas medidas,  $R_{1kHz}$  oscilaron entre 500 y 750 mOhm·cm<sup>2</sup>. La menor de las resistencias internas fue la medida para la MEA con cátodo comercial. Las curvas de voltaje corregidas por la caída óhmica  $i \cdot R_{1kHz}$  mostraron menores diferencias entre ellos, Figura 3.83.b.

El estudio cinético, incluyendo las distintas pendientes de Tafel, así como una descripción de los distintos procesos limitantes en las distintas demandas de corriente se detalla más adelante (apartado 4.4).

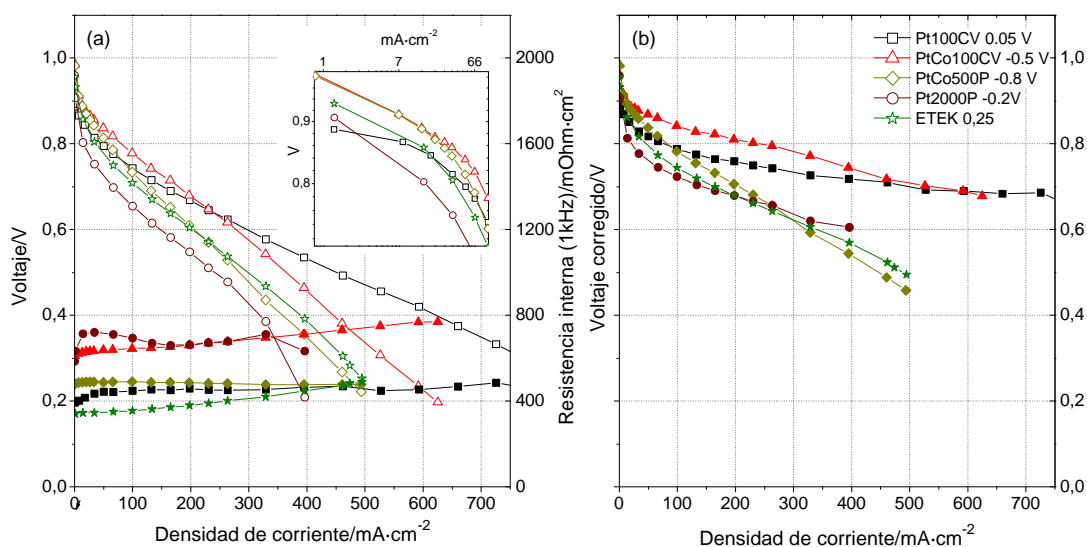


Figura 3.83. (a) curvas de polarización experimental (símbolos vacíos) y resistencia interna medida a 1 kHz (símbolos llenos correspondientes) y (b) curvas de polarización corregidas por  $R_{1kHz}$  (símbolos llenos correspondientes) de monoceldas con cátodo preparados en condiciones óptimas mediante electrodeposición, junto con la correspondiente a un electrodo comercial. Inserto: representación logarítmica de las curvas de polarización a bajas demandas de corriente. Condiciones de ensayo estándar (ver 2.3.2). Cantidad de Pt, medida por ICP-AES: 0,12 mg<sub>Pt</sub>·cm<sup>-2</sup> (Pt100CV 0,05 V), 0,06 mg<sub>Pt</sub>·cm<sup>-2</sup> (PtCo100CV -0,5 V) 0,009 mg<sub>Pt</sub>·cm<sup>-2</sup> (PtCo500P -0,8 V), 0,10 mg<sub>Pt</sub>·cm<sup>-2</sup> (Pt2000P -0,2V).

El resumen de los parámetros de preparación, los resultados de las mediciones de área y masa de Pt y los resultados básicos obtenibles a partir de las curvas de polarización se han recogido en la Tabla 3.23 y la Tabla 3.24. En la primera de ellas se incluyen las distintas condiciones de preparación, de entre las descritas en las Tabla 3.20 y Tabla 3.21, seleccionadas para su ensayo en monocelda. En la Tabla 3.24 se indica el número de electrodos preparados en cada condición, con indicación, entre paréntesis, del número de electrodos ensayados en monocelda. El resto de electrodos preparados en las condiciones de las Tabla 3.20 y Tabla



3.21 fueron analizados mediante las técnicas de caracterización ya descritas, con objeto de determinar las condiciones de electrodeposición óptimas.

De la tabla se siguen algunos resultados:

- Los electrodos preparados por electrodeposición contienen menor cantidad de Pt ( $L_{Pt, ICP-AES}$ ) que el electrodo comercial. Los electrodos preparados por pulsos mostraron las cantidades más bajas de todos los ensayados. Debido a esto, las áreas de Pt expuestas ( $A_{Pt}$ ) son considerablemente menores que las encontradas para un electrodo comercial (aproximadamente un orden de magnitud), aunque las diferencias son menores si se considera el área másica referida a la cantidad de Pt ( $A_{Pt,m}$ ).
- Los electrodos preparados por electrodeposición mostraron, en general, valores claramente superiores para  $R_{1kHz}$  a los encontrados para el electrodo comercial. El método de preparación influyó en los valores de  $R_{1kHz}$  obtenidos: la preparación por voltametría cíclica y la aplicación de  $V_{dep}$  catódicos resultaron en electrodos con menores valores.
- A bajas demandas de corriente los electrodos preparados con Pt-Co mostraron mayores voltajes, indicando una mejor actividad electrocatalítica. A demandas mayores, las diferencias en la  $R_{1kHz}$  y en la capacidad de transporte de oxígeno a la capa catalítica y evacuación de agua entre electrodos resultaron en diferencias notables de rendimiento.

Tabla 3.23. Principales parámetros de preparación de electrodos ensayados en monocelda. Leyenda: N° electr.(mono) : número de electrodos preparados y cuántos de ellos ensayados en monocelda, n° C/P: número de ciclos o pulsos, según el método de preparación,

Preparación					
Condiciones	N° electr. (mono)	Catal.	Método	n° C/P	$V_{dep}$ V
Pt50VC 0,05V	3 (2)	Pt	VC	50	0,05
Pt200VC 0,05V	4 (3)	Pt	VC	200	0,05
Pt100VC 0,05V	1(1)	Pt	VC	100	0,05
PtCo100VC -0,5V	2 (1)	Pt-Co	VC	100	-0,5
PtCo100VC -0,8V	7 (3)	Pt-Co	VC	100	-0,8
Pt500P -0,2V	1(1)	Pt	P	500	-0,2
Pt1000P -0,2V	2 (2)	Pt	P	1000	-0,2
Pt2000P -0,2V	1(1)	Pt	P	2000	-0,2
Pt500P -0,5V	2 (2)	Pt	P	500	-0,5
PtCo500P -0,8V	5 (1)	Pt-Co	P	500	-0,8
E-TEK 0,25	--	Pt	Com.	--	--

Tabla 3.24. Principales resultados de electrodos ensayados en monocelda referidos a la Tabla 3.23. Leyenda:  $L_{Pt,f}$ : cantidad de Pt electrodepositada estimada por integración faradaica,  $L_{Pt, ICP-AES}$ : cantidad de Pt electrodepositada estimada por ICP-AES,  $A_{Pt}$ : área de Pt calculada por desorción de H,  $A_{Pt,m}$ : área másica de Pt a partir de  $L_{Pt, ICP-AES}$  y  $A_{Pt}$ ,  $r_{max}$ : área de Pt frente al área geométrica del electrodo ( $15,2 \text{ cm}^2$ ) máxima de la serie de electrodos,  $V_{100}$ , voltaje experimental cuando la demanda fue de  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $V_{500}$ , voltaje experimental cuando la demanda fue de  $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Preparación	Medidas de área y masa de Pt					Curva polarización		
Condiciones	$L_{Pt,f}$ $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	$L_{Pt, ICP-AES}$ $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	$A_{Pt}$ $\text{cm}^2$	$A_{Pt,m}$ $\text{m}^2_{Pt}\cdot\text{g}^{-1}$	$r_{max}$	$R_{1\text{kHz}}$ $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$	$V_{100}$ mV	$V_{500}$ mV
Pt50VC 0,05V	0,02±0,01	n.a.	2,6±0,5	n.a.	1,9	650±180	370±98	--
Pt200VC 0,05V	0,14±0,03	n.a.	49,0±26,1	n.a.	6,4	521±63	670±35	200
Pt100VC 0,05V	2,70	0,12	82,8	4,6	5,4	460	743	471
PtCo100VC -0,5V	1,0±0,3	n.a.	137,2	n.a.	9,0	690	778	339
PtCo100VC -0,8V	6,2±2,1	0,060	167,1±88,6	13,0	29,5	517±83*	691±40	342±44
Pt500P -0,2V	0,1	n.a.	29,0	n.a.	1,8	608	620	200
Pt1000P -0,2V	0,08±0,02	n.a.	28,1±3,1	n.a.	1,9	1443±662	555±7	--
Pt2000P -0,2V	0,18	n.a.	26,2	n.a.	4,0	881	620	200
Pt500P -0,5V	0,37±0,16	n.a.	65,5±14,7	n.a.	6,9	1097±399	540±1	--
PtCo500P -0,8V	0,48±0,03	0,009	63,8	44,9	4,2	490	730	210
E-TEK 0,25	--	0,25	1253,2	33	48,2	400	710	253

n.a. no aplica

\* No se incluyen los MEAs preparados con Nafion® 112

### 3.3.5 Configuraciones alternativas: electrodos teflonados y tipo multicapa

Algunos electrodos preparados en estas condiciones (capítulo 3.2.5) se probaron en monocelda, con la misma configuración y bajo el mismo protocolo de ensayo que para el resto de electrodos.

#### Electrodos teflonados

En estos electrodos se ha introducido una cantidad de teflon adicional en el sustrato de electrodeposición, como se indica en 3.2.5.1. Se llevaron a cabo ensayos en monocelda de electrodos de Pt preparados según la Tabla 3.25 y la Tabla 3.26.

Tabla 3.25. Condiciones de electrodeposición de los electrodos teflonados ensayados en monocelda preparados por pulsos.  $V_{dep}$ : potencial de depósito,  $t_{dep}$ : tiempo durante el cual el electrodo es sometido a  $V_{dep}$  v: velocidad de barrido Otras condiciones comunes:  $[\text{H}_3\text{BO}_3]=0,2 \text{ M}$ , temperatura ambiente, borboteo de  $\text{N}_2$ .

Electrodo	$[\text{Co}^{2+}]/\text{M}$	$[\text{Pt}^{4+}]/\text{M}$	$V_{dep}/\text{V}$	Nº Pulsos	$t_{dep}/\text{ms}$
Pt500PT -0,5 V	0	0,001	-0,5	500	50

Tabla 3.26. Condiciones de electrodeposición de los electrodos teflonados ensayados en monocelda preparados por voltametría cíclica.  $V_{cat}$ : límite de barrido catódico de barrido,  $v$ : velocidad de barrido. Otras condiciones comunes:  $[H_3BO_3]=0,2$  M, temperatura ambiente, borboteo de  $N_2$ .

Electrodo	$[Co^{2+}]/M$	$[Pt^{4+}]/M$	$V_{cat}/V$	Nº ciclos	$v/mV \cdot s^{-1}$
Pt200CVT 0,05 V	0	0,001	0,05	200	100

Los electrodos teflonados mostraron una elevada  $R_{1kHz}$  en todos los casos, lo que produjo menores voltajes en las curvas de polarización frente a los conseguidos por electrodos con configuraciones no alternativas. La Figura 3.84 recoge la curva de polarización de un electrodo teflonado preparado mediante pulsos junto con la medición de la resistencia interna de la monocelda, cuyo valor se sitúa ligeramente por debajo de  $1600 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Los voltajes medidos son comparables a los de un electrodo comercial, como se aprecia en el detalle, en el rango de demandas de corriente en el que un elevado valor de la resistencia interna no tiene influencia decisiva en el rendimiento del electrodo. A medida que la demanda de corriente sube, las diferencias entre ambos son más patentes.

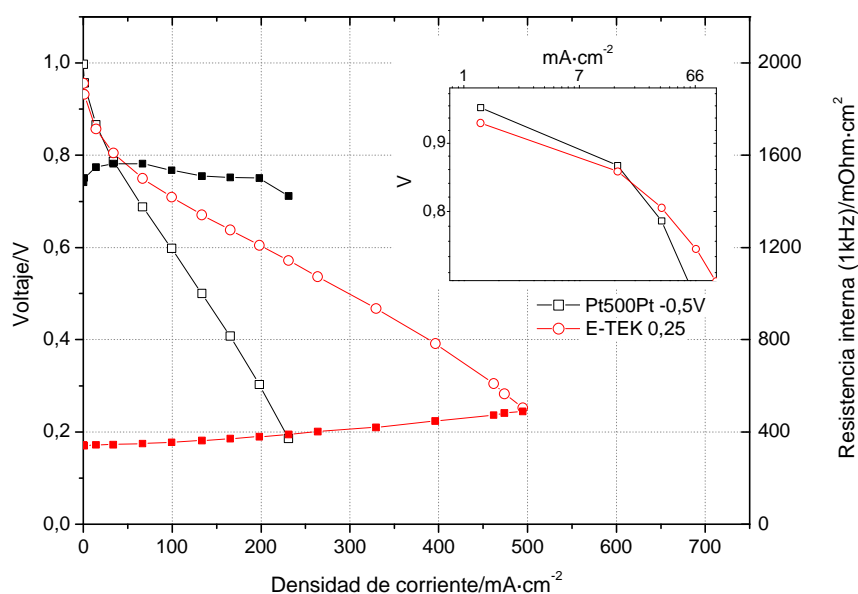


Figura 3.84. Curva de polarización experimental (símbolos vacíos) y resistencia interna medida a 1 kHz (símbolos llenos correspondientes) de una monocelda con cátodo teflonado de Pt preparado por pulsos. Inserto: representación logarítmica de la curva de polarización a bajas demandas de corriente. Se añade la curva obtenida para un electrodo comercial para su comparación. Condiciones de ensayo estándar. (ver 2.3.2). Cantidad de Pt estimada por integración de la corriente de electrodeposición:  $0,4 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

El valor de la rugosidad de Pt medida fue de  $0,0125 \text{ cm}^2_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ . El alto valor de la resistencia interna puede haber impedido un electrodeposición por pulsos eficiente de Pt, reduciendo el sobrepotencial disponible sobre la superficie del electrodo en contacto con el electrolito y aumentando el tiempo característico de relajación de la corriente de doble capa.

**Electrodos tipo multicapa**

Este tipo de electrodo se preparó en una serie escalonada de pasos, como se explica en 3.2.5.2. Se llevaron a cabo ensayos preliminares en monocelda de electrodos de Pt preparados según las Tabla 3.27 y Tabla 3.28.

Tabla 3.27. Condiciones de electrodeposición de los electrodos multicapa ensayados en monocelda preparados por pulsos.  $V_{dep}$ : potencial de depósito, número de pulsos aplicados para Pt<sub>1</sub> y para Pt<sub>2</sub> (ver 3.2.5.2),  $t_{dep}$ : tiempo durante el cual el electrodo es sometido a  $V_{dep}$ ,  $v$ : velocidad de barrido. Otras condiciones comunes:  $[H_3BO_3]=0,2$  M, temperatura ambiente, borboteo de N<sub>2</sub>.

Electrodo	[Co <sup>2+</sup> ]/ M	[Pt <sup>4+</sup> ]/ M	$V_{dep}/V$	Nº Pulsos/(Pt <sub>1</sub> +Pt <sub>2</sub> )	$t_{dep}/ms$
Pt1000S -0,5V	0	0,001	-0,5	250+750	50

Tabla 3.28. Condiciones de electrodeposición de los electrodos teflonados ensayados en monocelda preparados por voltametría cíclica.  $V_{cat}$ : límite de barrido catódico de barrido, número de ciclos aplicados para Pt<sub>1</sub> y para Pt<sub>2</sub> (ver 3.2.5.2),  $v$ : velocidad de barrido. Otras condiciones comunes:  $[H_3BO_3]=0,2$  M, temperatura ambiente, borboteo de N<sub>2</sub>.

Electrodo	[Co <sup>2+</sup> ]/ M	[Pt <sup>4+</sup> ]/ M	$V_{cat}/V$	Nº ciclos /(Pt <sub>1</sub> +Pt <sub>2</sub> )	$v/mV \cdot s^{-1}$
Pt200CVS 0,05V	0	0,001	0,05	50+150	100

Los resultados obtenidos en los ensayos de las curvas de polarización fueron poco reproducibles, indicando una alta sensibilidad de la capa catalítica resultante a las condiciones de preparación. Los voltajes obtenidos fueron, en general, menores que para otros electrodos electrodepositados, aunque los valores de resistencia interna fueron, de igual forma, ligeramente menores. Algunos de ellos mostraron una baja actividad catalítica a bajas demandas o incluso ausencia de respuesta ante el flujo de oxígeno. Estos casos pueden asociarse a una pobre conductividad protónica desde la membrana hasta la capa Pt<sub>1</sub>, apartado 3.2.5.2. Por el contrario, algunos electrodos mostraron curvas de polarización por encima de las obtenidas en muchos de los electrodos preparados sin esta estructura, como el de la Figura 3.85. La resistencia interna medida fue la menor de los electrodos preparados por electrodeposición. El valor de la rugosidad de Pt medida fue de  $3,95 \text{ cm}^2_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

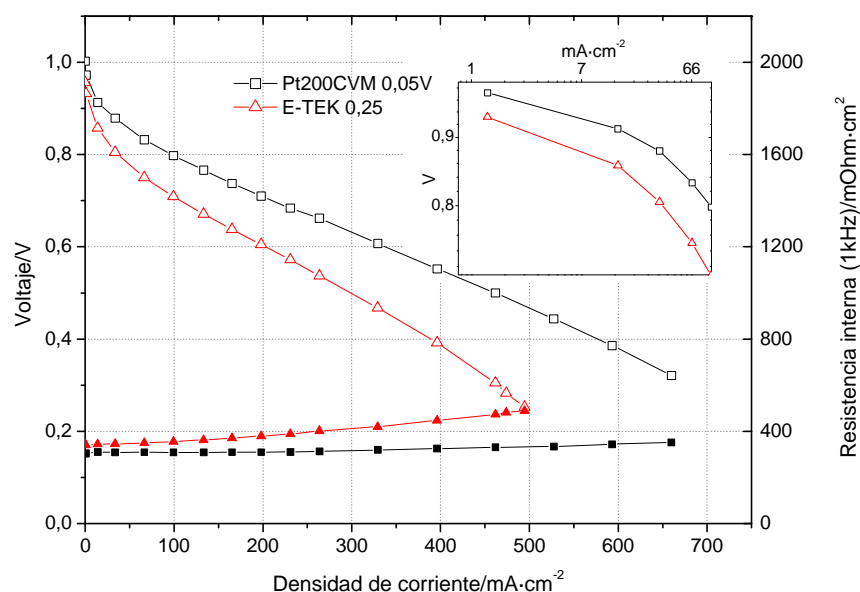


Figura 3.85. Curva de polarización experimental (símbolos vacíos) y resistencia interna medida a 1 kHz (símbolos llenos correspondientes) de un electrodo tipo multicapa de Pt preparado por voltametría cíclica. Inserto: representación logarítmica de la curva de polarización a bajas demandas de corriente. Se añade la curva obtenida para un electrodo comercial para su comparación. Condiciones de ensayo estándar (ver 2.3.2). Cantidad de Pt estimada por integración de la corriente de electrodeposición:  $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$  en  $\text{Pt}_1$  y  $0,35 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$  en  $\text{Pt}_2$ , ver 3.2.5.2.

Del resultado anterior se infiere que la preparación de electrodos con separación de la capa catalítica en distintas subcapas es una alternativa válida, aunque compleja en su control.

## Referencias bibliográficas

- 1 KRÖGER, F.A. Cathodic Deposition and Characterization of Metallic or Semiconducting Binary Alloys of Compounds. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 125, nº 12 1979; pp 2028-2034
- 2 AVERKIN, V.A. (editor). Electrodeposition of Alloys. Israel Program for Scientific Translations Ltd., Jerusalem, 1964, capítulo 1.
- 3 UCHIDA, M., AOYAMA, Y., EDA, N., OHTA, A., Investigation of the Microstructure in the Catalyst Layer and Effects of Both Perfluorosulfonate Ionomer and PTFE-Loaded Carbon on the Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*. 142, 12, 1995, pp: 4143-4149
- 4 KIM, S.H. PITSCH, H., Reconstruction and Effective Transport Properties of the Catalyst Layer in PEM Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 156, 6, 2009, pp: B673-B681
- 5 KANGASNIEMI, K.H., CONDIT, D.A., JARVI, T.D. Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions. *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (4), 2004, pp: E125-E132
- 6 CHAPARRO, A.M., MARTÍN, A.J., FOLGADO, M.A., GALLARDO, B., DAZA, L. Comparative analysis of the electroactive area of Pt/C PEMFC electrodes in liquid and solid polymer contact by underpotential hydrogen adsorption/desorption, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2009, pp: 4838-4846.
- 7 ZOVAL, J. V. LEE, J. GORER, S., PENNER, R. M. Electrochemical preparation on platinum nanocrystallites with size selectivity on basal plane oriented graphite surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 1998, pp: 1166-1175
- 8 RODRÍGUEZ-NIETO, F.J. MORANTE-CATACORA, T. Y. CABRERA, C. R. Sequential and simultaneous electrodeposition of Pt-Ru electrocatalysts on a HOPG substrate and the electro-oxidation of methanol in aqueous sulfuric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 571, 2004 pp: 15-26
- 9 PLYASOVA, L.M. YU. I. MOLINA, GAVRILOV, A.N. CHEREPANNOVA, S.V. CHERSTIOUK, O.V. RUDINA, N.A. SAVIONVA, E.R. TSIRLINA, G.A. Electrodeposited platinum revisited: Tuning nanostructure via the deposition potential. *Electrochimica Acta* 51, 2006, pp: 4477-4488
- 10 WANG, Y. FACHINI, E.R. CRUZ, G. ZHU, Y. ISHIKAWA, Y. COLUCCI, J.A. CABRERA, C.R. Effect of surface composition of electrochemically codeposited platinum/molybdenum oxide on methanol oxidation. *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (3), 2001, pp: C222-C226
- 11 BARRERA, E. PARDAVÉ, M.P. BATINA, N. GONZALEZ, I. Formation mechanisms and characterization of black and white cobalt electrodeposition onto stainless steel, *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (5), 2000, pp 1787-1796
- 12 FLOATE, S. HYDE, M. COMPTON, R.G. Electrochemical and AFM studies of the electrodeposition of cobalt on glassy carbon: an analysis of the effect of ultrasound. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 523, 2002, pp: 49-63
- 13 MALLET, J.J., SVEDBERG E. SAYANC B.S. SHAPIRO A. J., WIELUNSKI L., MADEY T. E., CHEN P. J. EGELHOFF W. F. Jr., MOFFAT T. P.. Compositional Control in Electrodeposited Co<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub> Films. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (1) 2005, pp: C15-C18
- 14 EAGLETON T. S., MALLET, J. , CHENG C, X. WANG, J. CHIEN, CH-L.. SEARSON, P.C. Searson, Electrodeposition of Co<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub> Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (1) 2005, pp: C27-C31.

- 
- 15 ALEXANDER MILCHEV, A., HEERMAN, L., Electrochemical nucleation and growth of nano- and microparticles: some theoretical and experimental aspects, *Electrochimica Acta* 48, 2003, pp: 2903-2913
- 16 KIM, H., SUBRAMANIAN, N.P., POPOV, B.N., Preparation of PEM Fuel Cell Electrodes Using Pulse Electrodeposition, *Journal of Power Sources*, 138, 2004, pp: 14-.
- 17 Hoja de especificaciones técnicas de productos E-TEK: [http://www.E-TEK-inc.com/pdfs/Catalyst\\_ProductCatalog.pdf](http://www.E-TEK-inc.com/pdfs/Catalyst_ProductCatalog.pdf)
- 18 BRIGGS, D. SEAH, M.P. en: BRIGGS, D., SEAH, M.P. eds., Practical Surface Analysis (Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy), Chichester, segunda edición, Wiley, 1990.
- 19 Página web de la UK Surface Analysis Forum, <http://www.uksaf.org/data/table.html>
- 20 CULLITY, B.D. Elements of X-Ray Diffraction. M. Cohen (Editor), Addison-Wesley, 1978.
- 21 BARD, A.J., FAULKNER, L.R. Electrochemical Methods. Fundamentals and applications. New York, John Wiley and Sons, 1980: pp 286-298.
- 22 MURTHI, V.S., URIAN, R.C. MUKERJEE, S., Oxygen Reduction Kinetics in Low and Medium Temperature Acid Environment: Correlation of Water Activation and Surface Properties in Supported Pt and Pt Alloy Electrocatalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 2004, pp: 11011-11020.
- 23 APPLEBY, A.J., Oxygen Reduction on Oxide-Free Platinum in 85% Orthophosphoric Acid: Temperature and Impurity Dependence, *Journal of the Electrochemical Society*, 117, 1970, pp: 328-337
- 24 PAULUS, U.A., SCHMIDT, T.J., GASTEIGER, H.A. BEHM, R.J., Oxygen Reduction on Ru<sub>1.92</sub>Mo<sub>0.08</sub>SeO<sub>4</sub>, Ru/Carbon, and Pt/Carbon in Pure and Methanol-Containing Electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society*, 495, 2001, pp: 134-145
- 25 PAULUS, U.A., WOKAUN, A., SCHERER, G.C. SCHMIDT, T.J., BEHM, R.J., V. STAMENKOVIC, RADMILOVIC, V., MARKOVIC, N.M., ROSS, P.N. Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt-Ni and Pt-Co Alloy Catalysts, *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 2002, pp: 4181-4193.
26. SUBRAMANIAN, P.A., KUMARAGURU S.W., MERCADO H.C., KIM H., POPOV, B. N., BLACK T., CHEN D.A. Studies on Co-based catalysts supported on modified carbon substrates for PEMFC cathodes. *Journal of Power Sources*, 157 (1), 2006, pp: 56-63
- 27 LAKSHMI, N., RAJALAKSHMI, N. DHATHATHREYAN, K.S., Functionalization of various carbons for proton exchange membrane fuel cell electrodes: analysis and characterization *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39, 2006 pp: 2785-279
- 28 MASTRAGOSTINO, M., MISSIROLI, A., SOAVI, F., Carbon supports for electrodeposited Pt-Ru catalysts for DMFC, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (11), 2004, pp: A1919-A1924
- 29 KIM, H., POPOV, B.N. Development of Novel Method for Preparation of PEMFC Electrodes, *Electrochemical and Solid State Letters*, 4, 2004, pp: A71-A74
- 30 AYYADURAI, S.M., CHOI, Y.-S., GANESAN, P., KUMARAGURU, S.P., POPOV, B.N., Novel PEM Fuel Cell Cathodes Prepared by Pulse Deposition, *Journal of the Electrochemical Society*, 157, 2007, pp: B1063-B1072
- 31 SASAKI, K. WANG, J.X. BALASUBRAMANIAN, M. MCBREEN, J. URIBE, F. ADZIC, R.R. Ultra-low platinum content fuel cell anode electrocatalyst with a long-term performance stability, *Electrochimica Acta* 49, 2004 pp: 3873-3877.

- 
- 32 BRANKOVIC, S.R. MCBREEN, J. ADZIC, R.R., Spontaneous deposition of Pt on the Ru (001) surface, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 503,(1-2), 2001, pp: 99-104
- 33 CHAPARRO, A.M., MUELLER, N., ATIENZA, C., DAZA, L., Study of electrochemical instabilities of PEMFC electrodes in aqueous solution by means of membrane inlet mass spectrometry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 591, 2006, pp: 69-73
- 34 YAE, S., KITAGAKI, M., HAGIHARA, T., MIYOSHI Y., MATSUDA H., PARKINSON B.A., NAKATO Y., Electrochemical deposition of fine particles on n-Si electrodes for efficient photoelectrochemical solar cells, *Electrochimica Acta* 47, 2001, pp: 345-352
- 35 BOUZEK, K., MANGOLD, K.M., JÜTTNER, K., Platinum distribution and electrocatalytic properties of modified polypyrrole films, *Electrochimica Acta* 46, 2000, pp:661-670
- 36 NATTER, H., HEMPELMANN, R., Tailor-made nanomaterials designed by electrochemical methods, *Electrochimica Acta* 49, 2003, pp: 51-61
- 37 NEWMAN, J.S., TOBIAS, C.W., Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 109, Nº 12, 1962, pp:1183-1191
- 38 CATTANEO, C., SANCHEZ DE PINTO, M.I., MISHIMA, H., LOPEZ DE MISHIMA, B.A., LESCANO, D., CORNAGLIA, L. Characterization of platinum-ruthenium electrodeposits using XRD, AES and XPS analysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 461, 1999, pp: 32-39
- 39 YE, S., VIJH, A.K., DAO, L.H., A new fuel cell electrocatalyst based on carbonized polyacrylonitrile foam. The nature of platinum-support interactions. *Journal of the Electrochemical Society*, 144, 1, 1997, pp:90-95
- 40 FOURNIER, J., FAUBERT, G., TILQUIN, Y., CÔTÉ, R., GUAY, D., DODELET, J.P., High performance , low Pt content catalysts for the electroreduction of oxygen in polymer-electrolyte fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 144, 1, 1997, pp: 145-155
- 41 SINEA, G., FÓTIA, G., COMNINELLIS, CH., Boron-doped diamond (BDD)-supported Pt/Sn nanoparticles synthesized in microemulsion systems as electrocatalysts of ethanol oxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 595, 2, 2006, pp: 115-124
42. PARK, K.-W., CHOI, J.-H KWON, B.-K. LEE, S.-A., SUNG, Y.-E HA, H.-Y. HONG, S.-A., KIM H., WIECKOWSKI, A. Chemical and Electronic Effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni Alloy Nanoparticles in Methanol Electrooxidation *Journal of Physical Chemistry. B* 106, 2002, pp. 1869-1877
- 43 SHUKLA, A.K., M. NEERGAT, BERA, P., JAYARAM, V., HEDGE, M.S. An XPS study on binary and ternary alloys of transition metals with platinized carbon and its bearing upon oxygen electroreduction in direct methanol fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 504, 2001, pp:111-119
- 44 WAGNER, D., Chemical shifts of Auger lines, and the Auger parameter, *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 60, 1975, pp: 291- 301
- 45 EIKERLING, M., KORNYSHEV, A.A. Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 453, 1998, pp: 89-106
- 46 SONG, J.M., CHA, S.Y., LEE, W.M. Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the AC impedance method, *Journal of Power Sources* 94 , 2000, pp: 78-84
- 47 PARK, G.G, SOHN, J. Y., YANG, T. H., YOON, Y.G. LEE, W.L, KIM, S.H. Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC, *Journal of Power Sources* 131, 2004, pp: 182-187



---

48 SLADE, S. CAMPBELL, S.. RALPH,. A. WALSHC. F. C. Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes, *Journal of The Electrochemical Society*, 149, Vol12, 2002, pp: A1556-A1564

49 BUCHI, F. N. SCHERER, G. G. In-situ resistance measurements of Nafion® 117 membranes in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*., 404, 1996 pp: 37-43.

50 CHENG, X., ZHANG,J. TANG, Y. SONG, C., SHEN, J, SONG, D., ZHANG, J., Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 167, 2007 pp: 25–31

51 NEYERLIN, K.C., GU, W., JORNE, J., GASTEIGER, H.A., Determination of Catalyst Unique Parameters for the Oxygen Reduction Reaction in a PEMFC, *Journal of the Electrochemical Society*, 153, 10, 2006, pp: A1955-A1963

52 CHAPARRO, A.M., MARTÍN, A.J., FOLGADO, M.A., GALLARDO, B., DAZA, L . Comparative analysis of the electroactive area of Pt/C PEMFC electrodes in liquid and solid polymer contact by underpotential hydrogen adsorption/desorption, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2009, pp: 4838-4846.

53 MATHIAS,M.F., MAKHARIA, R., GASTEIGER,H.A., CONLEY,J.J., FULLER, T. J.,GITTLEMAN, C.J., KOCHA, S.S.. MILLER, D.P., MITTELSTEADT, C.K., XIE, T., YAN, S.G., YU, P.T., *Two Fuel Cell Cars In Every Garage? Interface* • Fall 2005, pp:24-35



## 4 Discusión

La discusión de resultados de esta tesis se divide en dos bloques diferenciados: el análisis de los aspectos básicos del electrodeposición de Pt y Pt-Co y sus propiedades electrocatalíticas para la reacción de reducción de oxígeno, que conforman los apartados 4.1 y 4.1.3.1 respectivamente, mientras que el análisis de los electrodos y sus resultados como cátodos a partir de los resultados de los ensayos en monocelda, apartados 4.3 y 4.4 respectivamente, conforma el segundo bloque.

La determinación de las condiciones experimentales idóneas para el electrodeposición de Pt y, en especial de aleaciones de Pt y Co no es inmediata, en especial sobre un sustrato complejo como es la superficie porosa de una capa difusora de gases. Se requirió de un estudio previo sobre parámetros fundamentales que afectan a dichos procesos con anterioridad a la preparación de electrodos mediante electrodeposición. En el apartado 4.1 se describen las principales conclusiones obtenidas a partir de dicho estudio, cuyos resultados experimentales se dan en el apartado 3.1. Como continuación a la fase anterior, se procedió al estudio de la electrocatálisis de la reacción de reducción de oxígeno, apartado 4.1.3.1, cuyas conclusiones se apoyan en el apartado 3.2.

Las capas catalíticas electrodepositadas para la fabricación de electrodos se estudia con mayor detalle en el apartado 4.3. Finalmente, se evalúan las prestaciones en monocelda de los electrodos preparados y se discuten los distintos factores limitantes de su rendimiento bajo distintas condiciones de operación, apartado 4.4. Este último apartado se apoya, fundamentalmente, en los resultados del apartado 3.3

### **4.1 Aspectos básicos del proceso de electrodeposición de Pt y Pt-Co**

En este apartado se introducen algunos aspectos básicos, necesarios para abordar el estudio previo del proceso de electrodeposición de Pt y Pt-Co. A continuación se analizan la influencia de las composiciones de partida para el electrodeposición, del sustrato y del método de electrodeposición. Se estudian los resultados obtenidos durante el electrodeposición y se proponen las reacciones que tienen lugar durante el proceso. Como resultado final de este análisis se determinan condiciones experimentales básicas para el electrodeposición de Pt y Pt-Co para ser utilizadas como punto de partida en la fabricación de los electrodos.

Para la preparación de aleaciones de Pt y Co conviene tener en cuenta en primer lugar los datos termodinámicos disponibles. Así, según el diagrama de fases de las aleaciones de Pt y Co, tomado de [1], Figura 4.1, el Co puede formar distintas fases con Pt dependiendo de las

relación molar Pt/(Pt+Co) y de la temperatura. A baja temperatura ( $< 1000$  K) y baja relación Pt/(Pt+Co) ( $< 0,4$ ) existe una disolución continua sólida hexagonal HCP; para relaciones superiores existen fases de composición PtCo ( $0,4 < \text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Co}) < 0,62$ ) y Pt<sub>3</sub>Co ( $0,62 < \text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Co}) < 0,82$ ). A relaciones molares superiores, nuevamente la fase estable es una disolución cúbica FCC.

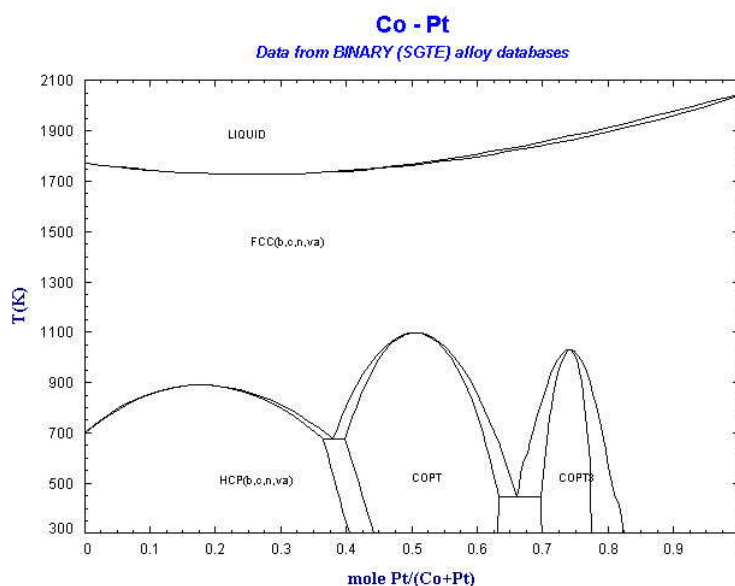


Figura 4.1. Diagrama de fases Pt-Co. Fases termodinámicamente estables según la relación Pt/(Pt+Co) y la temperatura. Según la relación Pt/(Pt+Co) crece a temperaturas relevantes en esta tesis (300 K), las fases termodinámicamente estables son: disolución sólida hexagonal (HCP), fase PtCo, fase Pt<sub>3</sub>Co y disolución cúbica (FCC).

A continuación se analizará la posibilidad de formación de aleaciones Pt-Co mediante electrodeposición según diversas condiciones experimentales, con especial interés en la formación de la aleación Pt<sub>3</sub>Co, que según diversos autores ha mostrado una actividad catalítica para la RRO y una tolerancia al envenenamiento por CO superiores a la del Pt [2, 3].

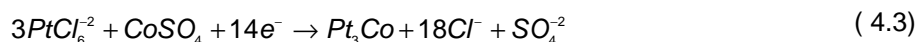
#### 4.1.1 Consideraciones termodinámicas para el electrodeposición de aleaciones

La formación de una aleación o compuesto sobre un sustrato mediante electrodeposición es un proceso complejo, en general, que depende de factores termodinámicos y cinéticos. A continuación se resumen brevemente algunos fundamentos termodinámicos de los procesos de electrodeposición de aleaciones o compuestos, dada la importancia de conocer los parámetros experimentales necesarios para controlar el proceso.

Una explicación clásica del electrodeposición de componentes múltiples sobre un sustrato se hace en base a datos termodinámicos de los componentes [4]. Según la misma, en ausencia de especies adsorbidas (como OH<sup>-</sup>, SH<sup>-</sup>, etc), el potencial de equilibrio termodinámico es

impuesto por las especies reaccionantes, según la corriente de intercambio de cada una. Así, las contribuciones relativas dependen en primer lugar de las actividades, que a su vez están relacionadas con las concentraciones, y de las constantes de reacción de cada especie. Por otro lado, las principales variables de las que depende la formación de una aleación o compuesto son (i) las energías libres de formación de las distintas composiciones posibles, (ii) las actividades relativas de las especies en las proximidades de los electrodos y (iii) el potencial del electrodo. En el caso de que las constantes de reacción sean de órdenes de magnitud diferentes, el potencial de equilibrio termodinámico estará dominado por la especie con la constante mayor.

Si se considera la aleación  $Pt_3Co$ , su formación electroquímica es de acuerdo a las reacciones individuales y globales siguientes:



Según la explicación de Kröger [4], la posibilidad de formación de la aleación  $Pt_3Co$  se refleja en un cambio en el potencial de equilibrio para Co y Pt,  $E_{Co}$  y  $E_{Pt}$ , respectivamente:

$$E_{Co} = E_{Co}^0 - \Delta G_{Pt_3Co}^0 / 2F \quad (4.4)$$

$$E_{Pt} = E_{Pt}^0 - \Delta G_{Pt_3Co}^0 / 12F \quad (4.5)$$

donde  $E^0$  representa el potencial estándar de reducción correspondiente,  $F$  la constante de Faraday y  $\Delta G_{Pt_3Co}^0$  la energía libre de formación estándar de la aleación en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Imponiendo condiciones de cuasiequilibrio durante el depósito de la aleación, ambos potenciales se igualan al potencial de electrodo. De esta forma, se dan las distintas condiciones:

**En la interfaz de la aleación con la fase Co** (menos noble), para cumplir con la condición anterior, debe darse una alta relación de concentraciones  $[Co^{+2}]/[Pt^{+4}]$ . En este caso, por lo tanto, es el Co la especie que impone el potencial de depósito.

**En la interfaz de la aleación con la fase Pt** (más noble) se distinguen dos casos, según sea mayor o menor que 1 el cociente  $V = (E_{Pt}^0 - E_{Co}^0) / (\Delta G_{Pt_3Co}^0 / 2F)$ , y que representa la diferencia de voltajes necesaria para depositar ambos por separado frente a la variación que puede sufrir el voltaje de equilibrio de la especie menos noble por el hecho de formarse la aleación:

Si  $V > 1$ . En este caso, la situación es análoga a la descrita en las inmediaciones del Co, aunque la relación de concentraciones no debe ser tan alta como en aquel, por lo que el Co determinaría el potencial de depósito durante todo el rango de potenciales.

Si  $V \leq 1$ . En este caso, para cumplirse la condición de equilibrio la relación de concentraciones elevada debe ser la inversa, y sería el Pt la especie determinante del potencial de depósito. Se daría la situación de que cada especie determinaría el potencial de depósito en zonas de interfaz con la aleación, debiendo cumplir condiciones distintas en cuanto a la relación de concentraciones. En potenciales intermedios el potencial quedaría determinado por ambas especies.

En el caso de la aleación  $Pt_3Co$ , donde la diferencia de nobleza entre los dos metales es elevada,  $V = 1,02 / (|\Delta G_{Pt_3Co} / 193|)$ , por lo que si la energía libre estándar de formación de la aleación es menor que  $|196,86| \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , entonces  $V > 1$ . No se han obtenido datos en la literatura que permitan calcular el valor de  $\Delta G_{Pt_3Co}$ , aunque dicho límite parece elevado, de acuerdo a los valores publicados para energías libres de formación, del orden de decenas de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a altas temperaturas, para otras aleaciones de Pt, como el PtCu ( $DG \sim -20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 1300 K) [5] o  $Pt_3Mg$  ( $DG \sim -10,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 1000 K [6]). Incluso aleaciones como el  $Pt_3Ti$ , con un valor notablemente negativo de su energía de formación:  $DG \sim -282 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 1573 K [7], muy probablemente presente valores de su energía libre de formación en condiciones estándar por debajo del límite calculado. De lo anterior se sigue que probablemente el electrodeposición de la aleación  $Pt_3Co$  no muestre un comportamiento complejo, como ocurre para  $V \leq 1$  y por lo tanto sea el Co la especie determinante del potencial del sustrato necesario para la formación de la aleación.

A partir de estos razonamientos se concluye que la formación de una aleación  $Pt_3Co$  por electrodeposición requiere de una alta relación de concentraciones  $[Co^{+2}]/[Pt^{+4}]$  y la imposición de un potencial electroquímico adecuado, dentro del rango de potenciales limitados por  $E_{Co}^0$  y  $E_{Co}^0 - DG_{Pt_3Co}^0 / 2F$ .

Es importante señalar que este análisis no tiene en consideración efectos cinéticos o la acción de reacciones paralelas, como la adsorción y posterior evolución de  $H_2$  sobre la superficie del Pt, que se produce dentro del rango de potenciales termodinámico de depósito compatible con el depósito de la aleación  $Pt_3Co$  ( $= -0,21 + (|\Delta G_{Pt_3Co} / 193|) \text{ V}$ ). Estas reacciones varían las condiciones de depósito sobre el electrodo y en sus cercanías (subida local del pH en este caso). Estos efectos, entre otros, provocan una desviación del comportamiento previsto por la Termodinámica, añadiendo la necesidad de la aplicación de sobrepotenciales.

Basados en el análisis termodinámico se partió de la base de, (i) disoluciones con alta concentración de  $\text{Co}^{+2}$ , (ii) con un agente tamponante (ácido bórico), para retrasar la aparición de la evolución de  $\text{H}_2$ , así como (iii) de potenciales de electrodeposición cercanos o más negativos que el potencial de depósito del  $\text{Co}^{+2}$ .

## 4.1.2 Análisis de diferentes parámetros

Se analiza en este apartado la influencia de tres parámetros básicos para la preparación de electrodepositos de Pt y Pt-Co: composición de la disolución de partida, tipo de sustrato y potencial de depósito. Ello se hace en función de los resultados presentados en el apartado 4.1.3 con BECC.

### 4.1.2.1 Composición de la disolución de partida

El electrodeposito de Pt puede llevarse a cabo en disoluciones de distinta composición y pH, tanto ácidas [8,9], como básicas [10,11]. Por su parte, el electrodeposito de Co ( $E^0 = -0,28 \text{ V}$ ) [12,13] suele llevarse a cabo en medio ácido para evitar la precipitación de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  a pH elevados. En el apartado 2.2.1 del capítulo Experimental se han descrito con mayor detalle varias de estas composiciones y los resultados obtenidos por los autores de los ensayos. El sobrepotencial de depósito del Co varía, entre otros factores, según la acidez del electrolito (disminuye ligeramente a mayor acidez) y el precursor utilizado, presentando el  $\text{CoSO}_4$  (utilizado en esta tesis) el valor más estable frente a condiciones de demanda de corriente variables, en comparación con otros precursores utilizados en la literatura como el  $\text{CoCl}_2$  o el  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  [14]. El depósito de Co en estas condiciones puede provocar el desprendimiento de  $\text{H}_2$  en sustratos con sobrepotenciales de  $\text{H}_2$  no elevados, dificultando el depósito sobre el sustrato en el que se desarrolla. El sobrepotencial de  $\text{H}_2$  sobre el Co no es elevado, aproximadamente  $0,25 \text{ V}$  en una disolución  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  [15], lo que indica que con alta probabilidad se produjo desprendimiento de  $\text{H}_2$  a partir de este sobrepotencial sobre la superficie del Pt y del Co simultáneamente a los potenciales de depósito seleccionados en esta tesis para la formación de aleaciones Pt-Co, ver 2.2.3. Por este motivo, se ensayaron en principio disoluciones básicas que podrían desplazar el potencial de comienzo del desprendimiento de hidrógeno a valores más catódicos (debido al aumento del pH en las inmediaciones del electrodo). Se encontraron dificultades en la síntesis de electrodepositos a partir de disoluciones básicas, basadas en amoníaco, como la elevada dificultad para el electrodeposito de Pt y la formación de óxidos de cobalto y la precipitación de hidróxido de Co en el caso del depósito de Co, (apartado 3.1.1). La dificultad para el depósito de Pt se debe probablemente, bien a la formación de complejos amoniacales de  $\text{Pt}^{+2}$  tras la reducción del  $\text{Pt}^{+4}$  ( $E^0 = 0,72 \text{ V}$ ) o bien a la formación de la especie  $\text{Pt}(\text{OH})_6^{-2}$  según la reacción siguiente [16]:



Estos procesos desplazan hacia potenciales más catódicos el proceso de reducción de  $\text{Pt}^{+4}$  a  $\text{Pt}^0$ . En cuanto a la precipitación de hidróxido de Co, se ve favorecida por un pH elevado (ver Figura 2.9). Por otra parte, en medio amoniacal se forman complejos del tipo  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{+2}$  que requieren el desplazamiento de ligandos  $\text{H}_2\text{O}$  previo a la reducción de  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$ , el cual es un proceso muy lento [17].

La disolución ácida elegida está basada en el ácido bórico como electrolito soporte, ampliamente utilizado en la industria para el electrodeposición de Co, apartado 2.2.1. Se le asocia en la literatura un papel abrillantador de la película final, aunque debido a sus constantes de disociación puede desempeñar un papel tamponante del pH en las inmediaciones del electrodo (apartado 2.2.1). Este efecto se confirmó a partir de los resultados de MIMS, (Figura 3.47), donde se aprecia una notable menor producción de  $\text{H}_2$  frente a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M en las mismas condiciones experimentales.

El aumento de la concentración de Co favorece la formación de la aleación con Pt, como predice el análisis de Kröger [4]. De acuerdo con las técnicas auxiliares de DRX (apartado 3.2.3.3) y XPS (apartado 3.2.3.2), no se forma aleación para concentraciones de Co por debajo de 0,1 M. Mayores concentraciones favorecen la formación de aleación, y, a su vez, se observa depósito paralelo de cobalto en estado de óxido o hidróxido (apartado 3.2.3). Estas especies no son deseables como componentes de la capa catalítica, ya que su carácter no conductor puede aumentar su resistencia óhmica y dificultar el acceso del oxígeno a los centros activos. Es, por lo tanto, del mayor interés mantener condiciones anóxicas y pH bajos en las inmediaciones del sustrato durante el proceso de electrodeposición de aleaciones Pt-Co.

Se concluye por tanto que la composición óptima para la preparación de aleación Pt-Co incluye un medio ácido, tamponado, y conteniendo las sales de Pt y Co, con una alta relación Co/Pt.

#### **4.1.2.2 Distintos tipos de sustrato utilizados**

El sustrato de interés para la fabricación de electrodos de pilas PEMFC por electrodeposición es un sustrato complejo (negro de carbón de la capa difusora de gases). Previo a abordar el electrodeposición sobre este tipo de sustrato, se llevaron a cabo ensayos en sustratos más simples para posteriormente avanzar en el conocimiento del mismo proceso sobre sustratos de creciente complejidad. Estos sustratos fueron: disco de Au policristalino (sustrato no carbonoso y no poroso), disco de carbono vítreo (sustrato carbonoso no poroso), y película de negro de carbón depositada sobre Au (sustrato carbonoso y poroso).



Una de las diferencias más notables entre sustratos porosos y no porosos es el carácter tridimensional de la capa electrodepositada en estos últimos, como consecuencia de la penetración del electrolito dentro del sustrato. Esta diferencia se manifiesta en el depósito sobre negro de carbón y posteriormente confirmada en la preparación de electrodos (apartado 3.2.3.1). Los modelos teóricos existentes sobre este tipo de electrodo predicen que, según la resistencia óhmica de la matriz sólida y del electrolito, y la difusión de especies, es posible tener distintos perfiles de sobrepotencial en profundidad [18], lo que puede dar lugar a capas catalíticas con variable perfil de composición y carga de electrocatalizador. A modo de ejemplo, en la Figura 4.2 se reproduce la solución del modelo de Masliy y colaboradores [19] para la distribución de potencial de la fase sólida para el depósito de metales a distintos tiempos en un medio poroso con flujo continuo de las especies reactantes a su través.

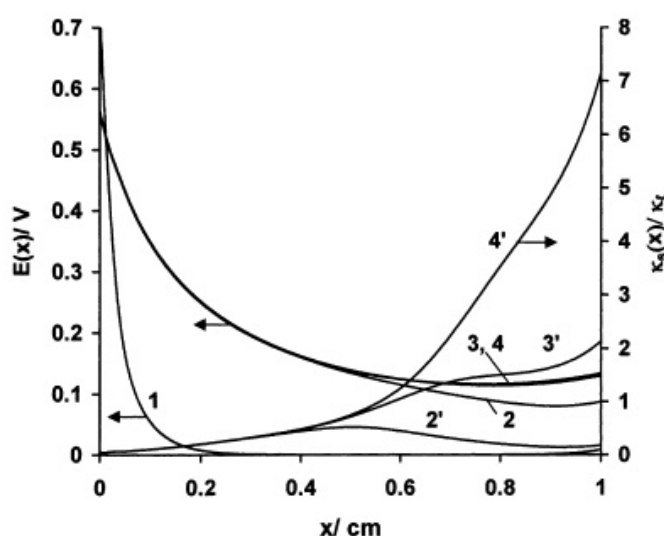


Figura 4.2. Distribución de potencial teórica,  $E(x)$ , de la fase sólida para distintos tiempos (curvas 1 a 4) para un experimento de electrodeposición de metales en medio poroso con flujo estacionario de especies reactantes a su través. Reproducción de la figura 12 del modelo de Masliy y colaboradores [19]

Los distintos sustratos mostraron distintas resistencias óhmicas, ordenadas en orden creciente: Au (despreciable), carbono vítreo ( $\sim 0,5 \text{ Ohm}$ ) y negro de carbón ( $\sim 1 \div 5 \text{ Ohm}$ ). Estos valores se tomaron como los puntos de corte con el eje real de impedancias complejas en experimentos a alta frecuencia llevados a cabo sobre el mismo montaje experimental utilizado para el electrodeposición. Contienen también, por lo tanto, las generalmente despreciables resistencias óhmicas asociadas al circuito eléctrico externo. Mayores valores de esta resistencia  $R_{oh}$  aumentan el tiempo característico de relajación de la corriente de doble capa (proporcional a  $R_{oh} \cdot C_d$ ), donde  $C_d$  es la capacidad diferencial del sustrato [20]. Este fenómeno debe tenerse en cuenta en la preparación de electrodeposiciones de aleaciones por métodos que impliquen una variación temporal del potencial. En las condiciones de operación seleccionadas, la caída de sobrepotencial por este efecto no superó algunos mV, mientras que en la síntesis

por pulsos de potencial, el tiempo de depósito seleccionado (50 ms), fue mucho mayor que el tiempo de relajación típico de doble capa, medido experimentalmente (apartado 3.1.3.2).

### **Electrodepósito de Pt**

La evolución de las voltametrías de depósito es una confirmación de la influencia del sustrato en la reacción. En el caso de electrodepósito de Pt, de la similitud entre las voltametrías en BECC de depósito sobre Au, Figura 3.1.c y sobre negro de carbón, Figura 3.7, se deduce que el sustrato no varió en gran medida los procesos globales de electrodepósito, probablemente debido a las condiciones de elevado sobrepotencial impuestas ( $E_{Pt}^{0+4}/Pt = 0,76$  V). En cambio, la señal de cambio de frecuencia sobre negro de carbón difiere considerablemente de la obtenida en los experimentos sobre Au, y muestra una deriva hacia mayores masas sobre la superficie del electrodo que tienden a estabilizarse tras un cierto número de ciclos. El que aparezca un patrón en dicha señal es indicativo de que registra procesos cíclicos de electrodepósito (barrido anódico) y electrodisolución (barrido catódico). La mayor parte del depósito parece tener lugar a potenciales positivos de 0,0 V, en el barrido anódico, lo que puede indicar una competencia con los procesos de adsorción de hidrógeno y reducción de agua. Sin embargo, otros procesos posiblemente contribuyen a la ganancia y pérdida de peso del electrodo, como por ejemplo la adsorción y desorción de especies disueltas en la elevada superficie del negro de carbón.

Los electrodepósitos de Pt mostraron distintas morfologías según el sustrato. Así, mediante depósito por voltametría sobre Au, Figura 3.19 se ve favorecida la formación de partículas de decenas de nanómetros, mientras que sobre negro de carbón, Figura 3.25, la morfología observada por SEM es la de un recubrimiento conformante de las partículas de negro de carbón que resultó estar compuesto por aglomerados de partículas de Pt de alrededor de una decena de nanómetros, Figura 3.29. Mediante pulsos de potencial se observó que el depósito estaba formado por partículas nanométricas tanto en carbono vítreo, figura, como sobre negro de carbón, Figura 3.29.

### **Electrodepósito de Pt-Co**

La comparación entre las voltametrías en BECC de depósito sobre Au, Figura 3.4, y sobre negro de carbón, Figura 3.9, revela que ambas voltametrías difieren apreciablemente en el caso de una baja concentración de  $Co^{+2}$  (10 mM), mientras que presentan gran similitud para una concentración 0,1 M, por lo que se deduce el papel principal de los procesos de reducción y oxidación del cobalto durante el proceso. Sin embargo, de la señal de cambio de frecuencia en la Figura 3.9 se deduce que el depósito de Pt y Pt-Co es posible sobre este sustrato solo en determinados rangos de potencial, debido a interferencia de procesos paralelos. En el caso del codepósito, el análisis composicional y estructural de los electrodepósitos mediante DRX (apartado 3.1.5.3) y XPS (apartado 3.1.5.2) muestra que tiene lugar la formación de la aleación  $Pt_3Co$  sobre el sustrato de negro de carbón, aunque no fue posible confirmarlo sobre carbono vítreo. A pesar de poseer una misma naturaleza carbonosa, ambos materiales presentan

diferentes características que pueden hacer variar el proceso de electrodeposición: (i) las distintas condiciones de electrodeposición (sobrepotencial y composición relativa de reactantes) que se obtienen en el interior de un electrodo poroso relativo a uno bidimensional y (ii) los distintos grupos oxigenados presentes en la superficie del negro de carbón (carboxilos, lactosas, fenoles, quinonas, éteres,...) [21] y carbono vítreo (aldehídos, alcoholes y cetonas) [8]. En cuanto a la morfología de los electrodepositos, es aplicable lo mencionado para el electrodeposición de Pt mencionado en el párrafo anterior.

#### **4.1.2.3 Modalidad de electrodeposición**

En esta tesis se ha utilizado el método potencioestático de electrodeposición, que parte de la fijación del potencial de electrodo. De esta forma se controla como variable fundamental el potencial del sustrato, lo que es más adecuado cuando se trata de procesos complejos con posibilidad de reacciones paralelas. Existen además otras posibles formas de electrodeposición, como el método galvanostático [22] donde la variable fundamental es la velocidad del proceso, más adecuado para aplicaciones industriales (refino de metales, recubrimientos...etc), o el método electroless [23,24], el cual tiene lugar en un baño químico y no requiere aplicación de corriente eléctrica o potencial externos.

Para el método potencioestático utilizado se han seleccionado dos modalidades: barrido de potencial y pulsos de potencial, que posibilitan el control del potencial de electrodo, que como ya se ha mencionado, es uno de los principales parámetros de control para lograr el depósito de compuestos o aleaciones [4]. El método de pulsos de potencial de corta duración puede ser, en principio, más adecuado para la obtención de nanopartículas [25,26,27], porque se permite un proceso de nucleación inicial con un crecimiento incipiente y paulatino en cada pulso. A su vez, se controla la composición del electrodeposición, la cual no debería cambiar entre pulsos, siempre y cuando se mantengan constantes el resto de condiciones experimentales.

Las morfologías observadas para electrodos preparados difieren en función de la modalidad de depósito potencioestático. Así, los electrodos preparados mediante barrido de potencial muestran, al microscopio electrónico, un recubrimiento conformante de las partículas de negro de carbón (Figura 3.53). Por su parte, el depósito por pulsos da lugar preferentemente a una morfología particulada, con tamaños de partículas de algunas decenas de nanómetros (Figura 3.58).

En cuanto a la composición de los depósitos, se observan algunas diferencias significativas. Así, para el electrodeposición mediante pulsos de potencial no tuvo lugar la formación de aleación Pt-Co en las condiciones ensayadas en esta tesis y en distintos sustratos analizados, mientras que sí lo hizo en el sustrato objetivo (superficie de la capa difusora de gases de un electrodo). Se puede afirmar que la formación de aleación Pt-Co se favorece mediante el

barrido de potencial. La razón de ello puede ser discutida. Siendo necesario un sobrepotencial para formar la aleación (para unas condiciones dadas de concentración de las especies reactantes), el depósito mediante barrido de potencial implica alcanzar dicho sobrepotencial de forma transitoria en algún momento del barrido (suponiendo que dicho sobrepotencial se encuentra incluido en los límites de barrido), seguido de ciclos positivos de disolución. Este efecto puede favorecer la cinética para la formación del compuesto frente al depósito en condiciones de potencial constante. Además, el barrido de potencial puede estar menos afectado por limitaciones de difusión de especies por su carácter dinámico. Es posible, además, que la formación de la aleación Pt-Co siga una cinética lenta, con un tiempo característico del orden o superior al tiempo de pulso utilizado.

Por el contrario, las condiciones de voltaje y concentraciones de reactantes cerca del sustrato en cada pulso de potencial tienden a ser similares si se utiliza un periodo de relajación suficiente. Por lo ya mencionado, en electrodos porosos no es posible conseguir un valor homogéneo del potencial de la fase sólida salvo en condiciones de difusión no impedida y resistencias óhmicas y/o intensidades de depósito muy bajas (parámetro  $d < 1$ , ver fig.2, en referencia [18]). Es posible tener, mediante pulsos de corta duración y periodos de relajación prolongados (como los empleados, 50 ms frente a 2 s, respectivamente), una concentración aproximadamente constante de especies reactantes anterior a cada pulso en el interior de la matriz si durante el periodo de relajación se homogeneizan las concentraciones entre el interior del electrodo y el seno de la disolución.

### **4.1.3 Estudio del proceso de electrodeposición mediante balanza electroquímica de cristal de cuarzo**

El estudio del proceso de electrodeposición mediante balanza electroquímica proporcionó una importante información fundamental. Así, los experimentos de barrido de potencial muestran las distintas reacciones que tienen lugar a distintos potenciales, mientras que los experimentos con pulsos de potencial en una superficie porosa ofrecen información sobre la evolución de la cantidad de materia electrodepositada y la penetración del electrolito.

#### **4.1.3.1 Estudio mediante barrido de potencial: análisis de las reacciones que intervienen**

El estudio de las reacciones que tienen lugar durante el depósito de Pt y codepósito de Pt-Co, según los distintos rangos de potencial aplicados y según distintas concentraciones de partida de  $\text{Co}^{+2}$ , permitió seleccionar rangos adecuados de ambos parámetros experimentales para los ensayos de formación de electrodepositos de Pt y Pt-Co. Este estudio se llevó a cabo sobre sustrato de Au, a partir de experiencias sobre barrido de potencial con ayuda de la BECC, ver

apartados 3.1.1y 3.1.2. Por analogía a lo observado sobre Au y basado en experiencias similares (apartado 3.1.3) se analizan dichos procesos sobre negro de carbón.

Las relación de reacciones de interés que se proponen como posibles se discutirán en los subapartados siguientes y se recogen en la Tabla 4.1 [28,29].

Tabla 4.1. Reacciones de interés en el electrodeposición de Pt, Co y aleaciones, valor del potencial estándar de reducción ( $E^0$ ) y su valor del equivalente electroquímico  $Eq$ .

Nº	Reacción	$E^0/V$	$Eq./g \cdot mol_e^{-1}$
1	$PtCl_6^{-2} + 4e^- \leftrightarrow Pt + 6Cl^-$	+0,77	48,8
2	$CoSO_4 + 2e^- \leftrightarrow Co + SO_4^{-2}$	-0,28	29,5
3	$Co^{2+} + \frac{1}{2} O_2 + 2e^- \leftrightarrow CoO$	+0,83	37,5
4	$CoO + H_2O + 2e^- \leftrightarrow Co + 2OH^-$	-0,95	8,0
5	$CoO + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow Co + H_2O$	-0,12	8,0
6	$Co(OH)_2 + 2e^- \leftrightarrow Co + 2OH^-$	-0,73	17,0
7	$Co(NH_3)_6^{+3} + e^- \leftrightarrow Co(NH_3)_6^{+2}$	+0,1	-
8	$Co(NH_3)_6^{+2} + 2e^- \leftrightarrow Co + 6NH_3$	-0,31	29,5
9	$3PtCl_6^{-2} + CoSO_4 + 14e^- \leftrightarrow Pt_3Co + 18Cl^- + SO_4^{-2}$	-	46,0
10	$PtCl_6^{-2} + CoSO_4 + 6e^- \leftrightarrow PtCo + 6Cl^- + SO_4^{-2}$	-	42,3

Las reacciones 1 y 2 son los depósitos de Pt y Co a partir de las sales precursoras utilizadas. La reacción 3 es el electrodeposición de CoO por la presencia de  $O_2$  disuelto. La reacción 4 a 6 reflejan la posible reducción de CoO y  $Co(OH)_2$  (sólidos), mientras que 7 y 8 consideran las reducciones de los complejos amoniacales de Co. Finalmente, 9 y 10 son las reacciones electroquímicas para la formación de las aleaciones  $Pt_3Co$  y  $PtCo$  respectivamente.

En este apartado se justifican las reacciones propuestas a partir de los datos experimentales. Todas las reacciones mencionadas en los dos subapartados siguientes harán referencia a esta tabla, por lo que se obviará mencionar la misma.

#### 4.1.3.2 Electrodeposición de Co y Pt

##### Electrodeposición de Co

Basado en el análisis de la Figura 3.1a y.b, para una  $[Co^{+2}]=0,01M$ , puede describirse una secuencia de reacciones en disolución ácida [28]. Así, durante el barrido catódico hay electrodeposición a potenciales inferiores a 0,20 V, cuando la *función equivalente* adquiere un valor positivo y constante cercano a  $60 g \cdot mol_e^{-1}$ . De acuerdo a los valores de  $E^0$  (Tabla 4.1), este proceso parece reflejar el depósito de  $Co^0$  por debajo del potencial electroquímico (*underpotential deposition*). Este es un fenómeno ampliamente observado en el depósito de aleaciones y compuestos [30], debido a que existe una energía adicional (energía libre de

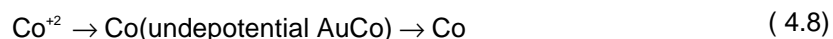
formación del compuesto o aleación) que contribuye en el proceso de electrodeposición de un elemento, lo que da lugar a su depósito a potenciales inferiores al termodinámico. En este caso, se propone la formación de una aleación con el sustrato (Co-Au), provocando un depósito de Co por debajo del valor de  $E^0$  como la reacción más probable [31]. Otra posibilidad puede ser debida a la presencia de oxígeno residual en la disolución, lo que puede dar lugar a la formación electroquímica de CoO (reacción 3). Con objeto de comprobar esta hipótesis, medidas llevadas a cabo en una disolución saturada con  $O_2$  (Figura 3.2.) no mostraron, en principio, evidencias de electrodeposición en este rango de potencial, por lo que la formación de la mencionada aleación debe tomarse como la explicación más probable. El electrodeposición normal de  $Co^0$  es termodinámicamente posible a potenciales más negativos, por debajo de -0,28 V (reacción 2). Alrededor de este potencial se observa una disminución en el valor de la *función equivalente*, atribuible a una menor eficiencia en el proceso de aleación. A partir de -0,7 V, la *función equivalente* incrementa su valor de nuevo hasta unos  $30 \text{ g}\cdot\text{mol}_e^{-1}$ , que puede ser atribuido al depósito de Co metálico.

En el barrido anódico, el depósito de Co continúa hasta los -0,5 V, punto en el que la *función equivalente* cambia bruscamente a valores negativos en el rango desde -60 a  $-30 \text{ g}\cdot\text{mol}_e^{-1}$ . El Co metálico es todavía termodinámicamente estable en estas condiciones de potencial, al menos respecto a la formación de  $Co^{2+}$  (reacción 2). Se propone la formación oxidativa de  $Co(OH)_2$  (reacción 6), seguida de una disolución química, como posible explicación a este comportamiento. Este mecanismo ha sido propuesto en medio amoniacal [32]. En solución ácida, el hidróxido de cobalto podría ser disuelto tras su formación. En apoyo de esta hipótesis está la observación de presencia de óxidos de cobalto por medio de XPS en los electrodeposiciones (Apartado 3.1.5.2). Otra posible explicación es la oxidación monoelectrónica de Co a  $Co^{1+}$ , lo cual está apoyado por el alto valor de la *función equivalente*, cercano a  $60 \text{ g}\cdot\text{mol}_e^{-1}$ , seguido de la reacción química en disolución en las inmediaciones del electrodo desde  $Co^{1+}$  hasta  $Co^{2+}$  con reducción del agua, reacción (4.7):



La disolución de un metal con una primera fase monoelectrónica se ha observado para otros metales divalentes como el Zn [33]. El Co es directamente disuelto a  $Co^{2+}$  a potenciales más anódicos, según el valor final de  $30 \text{ g}\cdot\text{mol}_e^{-1}$ . A medida que el sobrepotencial para la oxidación del metal crece, la transferencia dielectrónica se convierte en el proceso dominante. A potenciales más oxidantes, la capa superficial de Co es completamente disuelta y la frecuencia alcanza de nuevo el valor de partida.

Basado en lo anterior, la secuencia para el electrodeposición y la disolución de Co sería, durante el barrido catódico, proceso (4.8):



Mientras que para el barrido anódico, proceso (4.9):



Lo anterior se resume de forma gráfica en la Figura 4.3, donde se muestran los rangos de potenciales de formación de los diversos compuestos de Co.

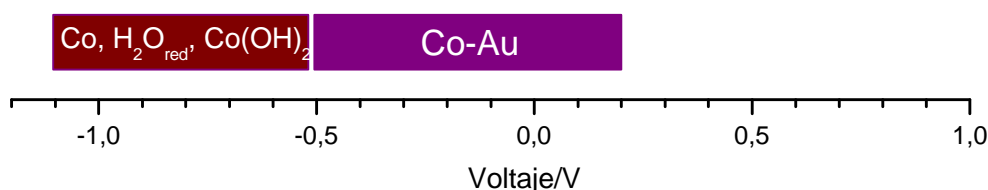


Figura 4.3. Resumen de los principales productos que tienen lugar durante el depósito de Co en función del potencial a partir del estudio en disolución ácida mediante BECC sobre Au.

En disolución básica, la secuencia de reacciones puede verse a partir de la Figura 3.3. Durante el barrido catódico se aprecia una zona de potenciales entre -0,25 y -0,75 V en la que puede afirmarse que el fenómeno predominante es la reducción de  $\text{Co}^{2+}$  a Co metálico, soportado por el hecho de que la *función equivalente* presenta un valor alrededor de  $30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , muy cercano al valor del equivalente electroquímico ( $29,5 \text{ g}\cdot\text{mol}_e^{-1}$ ). La señal de intensidad durante la oxidación del Co muestra dos picos apreciables que coinciden con dos valores distintos de la *función equivalente*, de aproximadamente 50 y  $20 \text{ g}\cdot\text{mol}_e^{-1}$  respectivamente. Se proponen las mismas explicaciones que en el caso de la vía ácida, es decir, la formación de hidróxido de Co y su posterior disolución química y la transferencia monoelectrónica como primer paso de la oxidación de la especie  $\text{Co}^{2+}$ . Si se asume que la bajada brusca de la frecuencia de resonancia a partir de -1 V responde a la deposición química sobre la superficie del electrodo de hidróxido de Co, la eliminación del mismo durante el barrido anódico haría que la *función equivalente* resultara mayor en valor absoluto que el esperado, efecto no detectado aquí. A potenciales más anódicos, alrededor de 0,6 V, se adivina el comienzo de la probable formación de óxido de Co (II), cuyo equivalente electroquímico para la incorporación del oxígeno es  $8 \text{ g}\cdot\text{mol}_e^{-1}$ , reacción 3.

### Electrodeposición sobre negro de carbón

A partir de la señal de intensidad de corriente de la Figura 3.6 se confirmó que el Co se deposita sobre un sustrato de negro de carbón. Existe un desplazamiento de los ciclos de cambio de frecuencia a medida que aumenta el número de barridos hacia masas mayores depositadas sobre el electrodo. Esto es atribuible al depósito de Co o bien una hidratación de la capa de negro de carbón depositada. La forma de la curva no es la esperada en un proceso

típico de depósito seguido de disolución, aunque en el registro de la intensidad de corriente se aprecia con claridad un doble pico de oxidación alrededor de 0,3 V.

### Electrodeposición de Pt

A partir del análisis de la Figura 3.1.c y d se pueden deducir las siguientes secuencias de reacciones en disolución ácida: durante el barrido catódico, el electrodeposición de Pt comienza a 0,5 V, cercano a su potencial termodinámico ( $E = 0,64 \text{ V}$ ,  $[\text{Pt}^{4+}] = 1\text{mM}$ , reacción 1.), excepto durante el primer barrido, donde se produce a potenciales menos positivos (0,3 V). El sobrepotencial para el depósito de Pt sobre Au ha sido atribuido a la estabilidad del complejo adsorbido  $\text{PtCl}_6^{2-}$  [34], pero una vez que se ha producido el depósito de Pt, el sobrepotencial se reduce. Esto es debido a que el depósito se lleva a cabo, a partir del segundo barrido, sobre las superficies de Au y Pt simultáneamente. La *función equivalente* calculada en la figura corresponde al segundo barrido. En el rango de potencial desde 0,5 hasta 0,1 V, en el barrido catódico y tras la reducción de los óxidos de Pt, la *función equivalente* se acerca al valor del equivalente electroquímico para el  $\text{Pt}^{4+}$  ( $48,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), lo que indica que se lleva a cabo el electrodeposición de Pt con una eficiencia cercana al 100%. La corriente de depósito en el mencionado rango presenta un valor constante de  $500 \mu\text{A cm}^{-2}$ , lo cual puede reflejar un proceso de electrodeposición controlado por difusión [20]. Para potenciales menores de 0,1 V el valor de la *función equivalente* decrece debido al comienzo de la reacción de reducción de agua.

En el barrido anódico, el electrodeposición continúa, como se deduce del hecho de que la señal de incremento de frecuencia sigue decreciendo. Se observa la señal de desorción de hidrógeno típica del Pt policristalino entre 0 V y 0,3 V. La pendiente de la señal de incremento de frecuencia es aproximadamente constante entre 0,3 y -1,1 V, tanto en el barrido anódico como en el catódico, lo que sugiere una velocidad de depósito de Pt similar durante todo el mencionado rango, a pesar del solapamiento con la reacción de reducción de agua.

Lo anterior se resume de forma gráfica en la Figura 4.4, donde se muestran los rangos de potenciales de formación de los diversos compuestos de Pt.

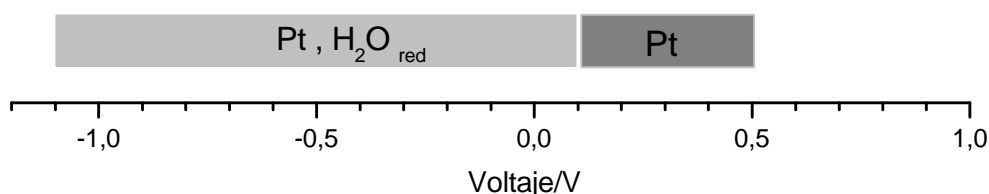


Figura 4.4. Resumen de los principales productos que tienen lugar durante el depósito de Pt en función del potencial a partir del estudio en disolución ácida mediante BECC sobre Au.



También se intentó el depósito de Pt sobre Au en medio básico, pero no se observó en el rango de potenciales desde -0,5 V a 1 V. De igual forma, no se registró depósito alguno sobre carbono vítreo en experimentos preliminares. La razón de este fenómeno se ha discutido en 4.1.2.1.

### **Electrodepósito sobre negro de carbón**

Se aprecia que existe un rango de potenciales donde se produce la reducción de los óxidos de Pt con un pico a 0,4 V durante el barrido catódico, así como la zona de adsorción de H visible entre 0 V y -0,4 V, también durante el barrido catódico, Figura 3.7. Este fenómeno puede achacarse a la absorción de agua por la capa de negro de carbón con Nafion®. Durante el barrido catódico se encuentra un pico a 0,9 V que puede indicar el comienzo de la reducción de los óxidos de Pt. Esta reducción continúa hasta los 0,1 V, punto en el comienza la adsorción de H<sub>2</sub>. Durante el barrido anódico se produce, entre -0,4 V y -0,5 V, una bajada en la frecuencia de resonancia que puede atribuirse al depósito de Pt metálico. Desde 0,8 V hasta 1,1 V se produce la oxidación del Pt depositado y por lo tanto la formación de PtO.

### **Electrodepósito de Pt-Co**

Partiendo de la Figura 3.4 es posible proponer las diversas reacciones que tienen lugar en el codepósito con baja concentración de cobalto ( $[Co^{+2}] = 0,01$  M, subfiguras a y b) y al aumentar su concentración ( $[Co^{+2}] = 0,1$  M, subfiguras c y d). A bajas concentraciones de  $Co^{2+}$  se observa un comportamiento general en la voltametría similar al observado para el depósito de Pt, excepto por las menores densidades de corriente observadas y mayor histéresis en el rango de potenciales catódicos. La *función equivalente* no alcanza un valor definido, sino que oscila en el rango de  $50 \text{ g} \cdot \text{mol}_e^{-1}$  cercano al equivalente de la aleación de Pt y Co de acuerdo a la reacción 9.

Durante el barrido catódico, el valor de la función decrece para potenciales menores de 0,2 V, debido a la reacción paralela de reducción de agua, pero muestra mayores valores en el límite catódico, si se compara con los resultados para el depósito de Pt, (Figura 3.1 c y d), que debe ser atribuidos a la contribución del depósito de Co, y probablemente, a precipitación química de hidróxidos de Co, como consecuencia del aumento local del pH por la reducción de los protones cercanos, ya que este efecto aparece cuando la corriente de reducción de agua alcanza su máximo, y por lo tanto, la concentración de iones hidroxilos en las proximidades del electrodo también lo es.

El incremento de la concentración de  $Co^{2+}$ , Figura 3.4 c y d, comporta cambios en el proceso de electrodeposición, que pueden explicarse por la teoría termodinámica, apartado 4.1.1. Al final de cada ciclo, el decremento de frecuencia muestra que tan solo una fracción, alrededor del 20% de la capa electrodepositada, permanece. La *función equivalente* presenta un valor negativo al principio del barrido catódico,  $-7 \text{ g} \cdot \text{mol}_e^{-1}$  a 0,3 V, que debe atribuirse a la reducción

de óxidos de Pt ( $\text{PtO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{equiv} = -4 \text{ g}\cdot\text{mol}_\text{e}^{-1}$ ). A potenciales más negativos alcanza un valor positivo cercano a  $30 \text{ g}\cdot\text{mol}_\text{e}^{-1}$ , lo que puede ser debido al electrodeposición de Co (reacción 3) aleado y metálico a partir de  $-0,4 \text{ V}$ . A partir de  $-0,55 \text{ V}$  el valor de la *función equivalente* decrece, de forma análoga al experimento de depósito de Co (Figura 3.1 a y b), atribuido a la reducción de óxidos de Co, y el incremento a partir de  $-1,0 \text{ V}$  hacia valores cercanos a los  $50 \text{ g}\cdot\text{mol}_\text{e}^{-1}$ , que deben ser atribuidos al codepósito de Pt y Co, y probablemente a la precipitación de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Por lo tanto, el Pt se deposita en pequeñas cantidades a cualquier potencial, excepto a los potenciales más negativos.

La disolución de una parte de la capa depositada durante el barrido anódico es evidente a partir de los valores claramente negativos de la *función equivalente*. Este resultado indica que la citada capa se disuelve mediante mecanismos químicos y electroquímicos, probablemente debido a la disolución de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  formado, bien a los potenciales más negativos durante el barrido catódico, bien tras la reacción 6. El elevado valor de la *función equivalente* alrededor de  $0,55 \text{ V}$  debe ser atribuido a la electrodeposición de óxidos.

Lo anterior se resume de forma gráfica en la Figura 4.5, donde se muestran los rangos de potenciales de formación de los diversos compuestos.

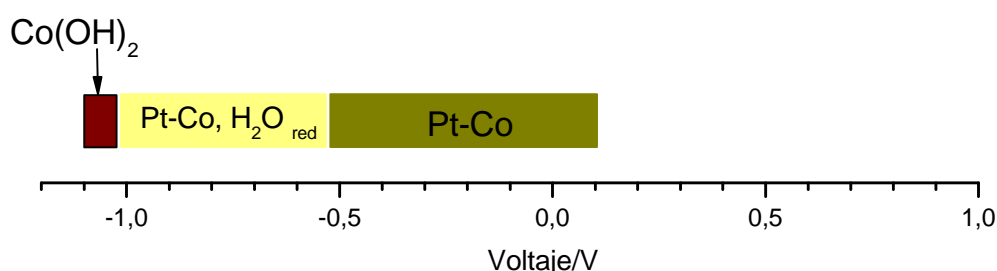


Figura 4.5. Resumen de los principales productos que tienen lugar durante el codepósito de Pt y Co en función del potencial a partir del estudio en disolución ácida mediante BECC sobre Au.

En disolución básica, a partir de la Figura 3.5, puede extraerse que no se produce depósito durante el barrido catódico hasta  $-0,9 \text{ V}$ . Incluso se detecta una leve pérdida de masa entre  $-0,4$  y  $-0,5 \text{ V}$ . El depósito se produce a partir de  $-0,5 \text{ V}$ , resultando un valor de la *función equivalente* de alrededor de  $25 \text{ g}\cdot\text{mol}_\text{e}^{-1}$ . Se observa de nuevo el doble pico anódico similar al depósito de Co, que presenta un valor de  $60 \text{ g}\cdot\text{mol}_\text{e}^{-1}$ . A partir del pico anódico se da una ligera pérdida de masa, probablemente provocada por el desprendimiento de material del sustrato de Au. Se repite para el límite anódico la formación de algún compuesto, probablemente  $\text{CoO}$ , cuyo equivalente electroquímico, como ya se ha mostrado, presenta el valor de  $8 \text{ g}\cdot\text{mol}_\text{e}^{-1}$ . En este caso el valor de la *función equivalente* es cercano a ese valor. De lo anterior podemos concluir que el depósito a partir de la disolución básica no presenta, en principio, unas condiciones

favorables para el codepósito. Es necesario alcanzar potenciales catódicos elevados para provocar el electrodeposición frente a los necesarios en disolución ácida.

### **Electrodeposición sobre negro de carbón**

De los experimentos mostrados en el apartado 3.1.3.1, para  $[\text{Co}^{+2}] = 0,01 \text{ M}$ , Figura 3.8, y  $[\text{Co}^{+2}] = 0,1 \text{ M}$ , Figura 3.9, se extraen algunas diferencias en el codepósito de Pt y Co, respecto al mismo proceso sobre Au descrito en el epígrafe anterior. Concentraciones de Co en la disolución del orden de 10 mM no tienen una gran influencia sobre el proceso de electrodeposición respecto al caso de una disolución que únicamente contenga Pt, tal y como se observó en los experimentos sobre Au. Durante el barrido catódico, la principal diferencia estriba en el crecimiento abrupto de frecuencia que experimenta el electrodo al empezar el rango de potenciales de evolución de  $\text{H}_2$  (-0,3 V hasta -1,1 V). Este salto se repite en magnitud en cada ciclo, por lo que debemos desestimar interferencias debidas al desprendimiento de la capa de negro de carbón depositada. Debe por tanto asignarse a la presencia de Co en la disolución. Se propone como posible explicación la disolución del CoO mediante la reacción 5: El óxido formado reacciona con el medio ácido y genera Co metálico. No deben descartarse procesos superficiales que involucren adsorción/desorción de especies o cambios en grupos funcionales sobre el negro de carbón.

Al aumentar la concentración de  $\text{Co}^{+2}$ , a partir del 3º ciclo se repite un patrón en el que existe un aumento de la masa vibrante durante el barrido catódico desde 0,5 V hasta -0,4 V, donde se produce un pequeño hombro de subida brusco entre -0,4 V y -0,5 V (no mostrado) que coincide con un cambio en la señal de intensidad, por lo que debe asignarse a un fenómeno electroquímico. Entre -0,5 V y -0,65 V se produce de nuevo un aumento de masa sobre el electrodo atribuible de nuevo al Pt. A partir de este potencial y hasta alcanzar el límite catódico, se produce una disminución de la masa depositada sobre el electrodo. Durante el barrido anódico, esta tendencia continúa hasta los -0,7 V. Durante todo este proceso es de esperar que se desarrolle la evolución de  $\text{H}_2$  en paralelo. Una posible explicación es la formación de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  durante el barrido anódico que es convertido en Co metálico según la reacción 6.

El depósito continúa en el barrido anódico hasta llegar al pico de *stripping* del Co metálico a 0 V. Este tramo de depósito es el que más contribuye a la ganancia de masa del electrodo. Esta situación da a entender que el proceso de pérdida de masa anterior del electrodo deja la superficie en condiciones óptimas para que se desarrolle el depósito de Pt. Tras el pico, el depósito de Pt continúa hasta alcanzar los 0,5 V, donde se detiene dicho fenómeno por falta de sobrepotencial. El depósito mencionado durante el barrido anódico puede tener una naturaleza predominantemente química debido a que la señal de intensidad de corriente es cercana a cero o anódica durante la fase final de aumento brusco de masa sobre el electrodo. No deben descartarse procesos en el sustrato poroso que pueden contribuir a esta ganancia de masa.

### 4.1.3.3 Resumen de las reacciones propuestas

Una vez analizados los resultados de balanza electroquímica, es posible tener una imagen detallada de la sucesión de reacciones que intervienen en el depósito de Pt y Co, en función de los potenciales de depósito. Dicha imagen se presenta en forma gráfica en la Figura 4.6, donde se indican los potenciales de depósito seleccionados para la preparación de electrodos ( -0,2 , -0,5 y -0,8 V) bien mediante pulsos de potencial, bien mediante barrido de potencial, representando en este último caso el límite catódico de barrido ( $V_{dep}$ ). Estos potenciales se seleccionaron en el rango de potenciales en que se detectó codepósito, siendo deseable un valor lo más anódico posible, para evitar la excesiva pérdida de eficiencia faradaica por la evolución de  $H_2$ , así como una menor necesidad de energía eléctrica para la preparación de los mismos (la potencia consumida es proporcional a la diferencia de voltaje aplicada). De la figura se desprende que los potenciales seleccionados pueden ser demasiado negativos para el electrodeposición de Pt, lo que restaría eficiencia al proceso por la evolución paralela de  $H_2$ . A pesar de lo anterior, se utilizaron para comparar ambos procesos de electrodeposición en las mismas condiciones experimentales.

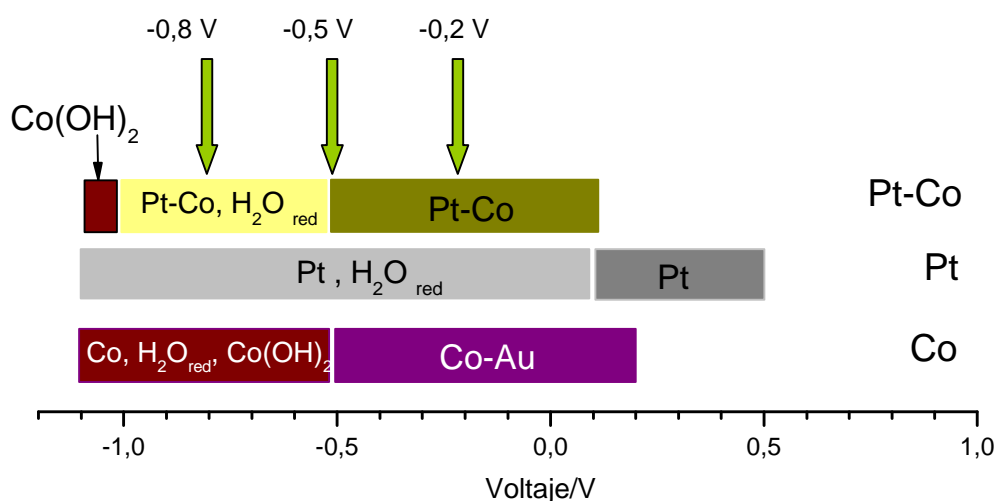


Figura 4.6. Resumen de los principales productos que tienen lugar en el depósito de Co, Pt, y Pt-Co en función del potencial. Las flechas indican los potenciales seleccionados para los experimentos de preparación de electrodepositos, respectivamente, el potencial de depósito para el método de pulsos de potencial, y el límite catódico para el método de barrido de potencial.

Como resultado de este estudio, se seleccionaron disoluciones con alta concentración relativa de Co, (0,5 M frente a 0,001 M para Pt), y potenciales catódicos en torno al potencial de depósito del  $Co^{+2}$  ( $E^0 = -0,28$  V) o superiores. Ambas condiciones ya fueron previstas por el estudio termodinámico realizado en 4.1.1.

#### 4.1.3.4 Estudio de transitorios de electrodeposición

La respuesta temporal del sistema frente a una perturbación permite obtener información sobre la cinética de los procesos. En particular, para un proceso de electrodeposición interesa conocer la evolución de la corriente ante un pulso de potencial adecuado al proceso. A continuación se analiza, a partir de resultados experimentales, dicha evolución durante el electrodeposición de Pt y aleaciones Pt-Co. Estos fenómenos son de especial interés, ya que (i) es importante identificar el mecanismo limitante del proceso de electrodeposición, como podría ser el de difusión de las especies reaccionantes y (ii) los tiempos característicos del proceso de electrodeposición. Si los tiempos característicos de pulso de electrodeposición y relajación de la corriente de doble capa son aproximados, o si la duración total del proceso de electrodeposición sobre un electrodo poroso es parecida a la penetración completa de electrolito en él.

#### **Análisis de transitorios de electrodeposición sobre carbono vítreo**

Del análisis de los pulsos de potencial sobre superficie de carbono vítreo, Figura 3.16, puede obtenerse información acerca de la cinética del proceso de electrodeposición. Así, se observa que el primer pulso muestra una forma marcadamente distinta, con una primera fase hasta 30 ms en la que la intensidad decae, seguida de un aumento que puede ser atribuido a la reducción del agua sobre las partículas de Pt ya depositadas. Del detalle de la figura se observa que la intensidad es lineal con  $t^{-1/2}$ , con una pendiente un orden de magnitud menor que la predicha por la ecuación de Cottrell para el  $\text{PtCl}_6^{2-}$ . Este fenómeno se ha atribuido a la limitación por difusión del proceso de electrodeposición de una de las especies involucradas en la reducción de  $\text{PtCl}_6^{2-}$  a  $\text{PtCl}_4^{2-}$ , como paso previo a la reducción a platino metálico sobre grafito [35]. Los siguientes pulsos no mostraron dependencia lineal respecto de  $t^{-1/2}$ , lo que refleja un cambio en la cinética del electrodeposición de Pt inducido por el crecimiento de los centros de nucleación en los pulsos previos. Dichos transitorios se ajustan a un decaimiento exponencial compuesto de dos constantes de tiempo. La menor de ellas, ( $\tau \sim 1$  ms) se atribuye a la relajación de la corriente de doble capa y a la evolución de  $\text{H}_2$ , como se determinó en experimentos llevados a cabo sin la presencia de  $\text{PtCl}_6^{2-}$ . La mayor de ellas ( $\tau = 20 - 40$  ms) refleja el proceso de electrodeposición. Esta constante mostró una dependencia débil del sobrepotencial de depósito, lo que según el modelo clásico que considera el electrodeposición en escalones paralelos sobre superficies metálicas [36,37], podría indicar una limitación exclusiva por transferencia de carga del proceso. De hecho, existe una limitación cinética en el electrodeposición sobre el sustrato, debido a que la mayoría de sitios activos se encuentran cubiertos por Pt, y sobre las partículas de Pt ya existentes, debido a la adsorción de átomos de hidrógeno.

Tras el periodo transitorio, se mide una corriente estable que debe ser atribuida, en gran medida, a la evolución de  $\text{H}_2$  sobre la superficie de las partículas de Pt. La eficiencia faradaica decrece de forma considerable debido a los niveles de potenciales utilizados, como se puso de manifiesto en el depósito sobre sustrato de Au, apartado 3.1.1.1. Una de las consecuencias es

la escasa precisión conseguida al estimar la cantidad de Pt electrodepositada mediante la integración de la carga de electrodeposición, apartado 3.2.4.1.

### **Análisis con balanza electroquímica sobre negro de carbón**

Basados en los experimentos descritos en el apartado 3.1.3.2, se pueden extraer algunas conclusiones sobre la evolución de la superficie de un electrodo poroso durante el electrodeposición. En la Figura 3.12 y en la Figura 3.13, la deriva apreciable del cambio de frecuencia anterior al proceso de electrodeposición indica un proceso de ganancia de masa que debe ser asignado a la penetración del electrolito en la superficie porosa. A medida que el electrolito penetra forma parte de la masa vibrante, por lo que esta aumenta. Una vez comenzado el electrodeposición, el cambio abrupto de frecuencia revela la ganancia de masa debido a las sustancias electrodepositadas. Una vez detenido el proceso de electrodeposición se continuó el registro de la frecuencia. Este periodo, fácilmente reconocible por la falta de pulsos en la Figura 3.13, sigue cualitativamente la misma tendencia que durante el proceso de electrodeposición. Sin embargo, la evolución esperada para este caso sería la de cambio de frecuencia nulo. Todo lo anterior indica que la deriva de la balanza, debido a la dificultad de sintonización en estas condiciones de trabajo y apreciada en otros experimentos, junto con la posible continuación del proceso de difusión e hidratación de la capa de negro de carbón, hacen que sea difícil extraer conclusiones sobre el proceso de electrodeposición.

Del estudio con mayor detalle la evolución de la frecuencia de resonancia entre dos pulsos consecutivos, Figura 4.7, es interesante mencionar que, salvo para la muestra depositada en medio básico, el periodo registrado entre dos pulsos de depósito mostró un cambio constante en la frecuencia, lo que podría ser debido a los efectos ya mencionados o bien a un proceso de depósito *electroless*. Sin embargo, dicho fenómeno se descartó a partir del análisis composicional y de imágenes obtenidas por SEM.

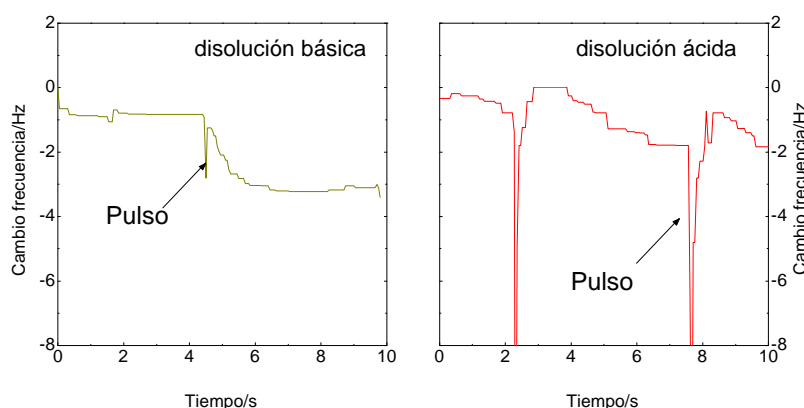


Figura 4.7. Evoluciones típicas de la señal de cambio de frecuencia en un experimento de electrodeposición de Pt en disolución básica amoniacal y en disolución ácida, composiciones de los baños en el apartado 2.2.1 .

Como ya se ha señalado, la validez de la ecuación de Sauerbrey es dudosa para el depósito sobre negro de carbón, ver apartado 3.1.3, y por lo tanto, la cantidad de masa depositada a partir de ella también lo es. Sin embargo, es de interés hacer una estimación de las masas depositadas a partir de esta ecuación. En la Tabla 4.2 se representan los resultados obtenidos de los registros correspondientes a la BECC para las muestras de la Tabla 1.1. Se ha sustraído del cambio de frecuencia la deriva media observada tras el electrodeposición en cada caso. En la citada tabla se encuentran el incremento detectado en la frecuencia,  $Df$ , la masa depositada,  $m^{BECC}$  y las áreas específicas en caso de que todo el depósito fuese de Pt ( $m^2 \cdot g^{-1}_{Pt}^{BECC}$ , Pt) o de aleación ( $m^2 \cdot g^{-1}_{Pt}^{BECC}$ , Pt<sub>3</sub>Co), basadas en las mediciones de la Tabla 3.2. Se obtiene que los valores calculados de masa depositada son un orden de magnitud menor que los calculados a partir de la integración de la corriente del mayor pulso de potencial (eficiencia faradaica). A partir del cálculo del área de Pt expuesta por el método de desorción de H, ver apartado 2.3.4.2, se obtienen, por lo tanto, valores de área específica mayores. Este resultado está en buena concordancia con mediciones de la cantidad de Pt depositada en los electrodos preparados para PEMFC llevadas a cabo mediante espectroscopía ICP-AES, ver apartado 3.2.4.2, lo que parece indicar que la ecuación de Sauerbrey sigue teniendo aplicación sobre negro de carbón, aunque sería necesario un estudio más detallado para conocer su exactitud en este caso.

Tabla 4.2 Incremento detectado en la frecuencia de resonancia,  $\Delta f$ , y masa depositada calculada a partir de la ecuación de Sauerbrey,  $m^{BECC}$  y las áreas específicas en caso de que todo el depósito fuese de Pt ( $m^2 \cdot g^{-1}_{Pt}^{BECC}$ , Pt) o de aleación ( $m^2 \cdot g^{-1}_{Pt}^{BECC}$ , Pt<sub>3</sub>Co). El valor utilizado para la constante de proporcionalidad fue de 43 ng·Hz<sup>-1</sup>, a partir de una calibración descrita en 2.1.3.1.

Muestra	[Co <sup>+2</sup> ]/M	V <sub>dep</sub> /V	Pt/Pt-Co	Df Hz	m <sup>BECC</sup> / mg·cm <sup>-2</sup>	m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> <sub>Pt</sub> <sup>BECC</sup> , Pt	m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> <sub>Pt</sub> <sup>BECC</sup> , Pt <sub>3</sub> Co
1	0	-0,5	Pt	20,0	0,0005	103	147
2	0	-0,8	Pt	15,0	0,0004	169	242
3	0,1	-0,5	Pt-Co	55,0	0,0015	36	52
4	0,1	-0,8	Pt-Co	210,0	0,0050	17	24
5	0,5	-0,5	Pt-Co	275,0	0,0070	5	7

A partir de los resultados obtenidos mediante el cálculo anterior puede obtenerse información sobre la morfología de los depósitos, asumiendo depósitos particulados, apartado 3.1.5.1. En la Tabla 4.3 se muestran algunas estimaciones sobre la densidad de partículas por cm<sup>2</sup> de Pt ( $N_{par, Pt}$ ) o de aleación ( $N_{par, Pt3Co}$ ) y el diámetro de las mismas ( $D_{elect, Pt}$ ,  $D_{elect, Pt3Co}$ ) basándose en el siguiente proceso de cálculo e hipótesis:

- El depósito se encuentra en forma de semiesferas, de diámetro similar.
- Se supone conocido el valor del área (Tabla 3.2) y de la masa total a partir de los resultados anteriores, Tabla 4.2.

Las ecuaciones que relacionan el área total y la masa total forman un sistema de dos ecuaciones y dos incógnitas, ecuaciones ( 4.10) y ( 4.11).

$$V_T = N_p \cdot \frac{2}{3} \pi r^3 = \frac{m_T}{\rho} \quad (4.10)$$

$$A_T = N_p \cdot 2 \pi r^2 \quad (4.11)$$

Donde las incógnitas son  $N_p$ , número de partículas y  $r$ , radio de cada una de ellas, mientras que  $m_T$  representa la masa total,  $\rho$  la densidad y  $V_T$  y  $A_T$  el volumen y el área total respectivamente. De estas dos ecuaciones se obtiene, bajo las mismas hipótesis descritas, la conocida relación entre el área total y la masa de un electrocatalizador soportado:  $A_T = 3/m_T \rho$

El número de partículas varía en el rango  $10^9 - 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , mientras que el diámetro correspondiente es siempre menor de 100 nm.

Tabla 4.3. Diámetro y densidad de partículas consideradas como distribución homogénea de semiesferas de Pt ( $D_{elect, Pt}$ ,  $N_{par, Pt}$ ) o de Pt<sub>3</sub>Co ( $D_{elect, Pt3Co}$ ,  $N_{par, Pt3Co}$ ). Estimadas a partir de los datos de las Tabla 3.2 y Tabla 4.2.

Muestra	[Co <sup>+2</sup> ]/M	V <sub>dep</sub> /V	Pt/Pt-Co	D <sub>elect, Pt</sub> nm	N <sub>par, Pt</sub> , cm <sup>-2</sup>	D <sub>elect, Pt3Co</sub> nm	N <sub>par, Pt3Co</sub> cm <sup>-2</sup>
1	0	-0,5	Pt	34	3,74E+10	--	--
2	0	-0,8	Pt	19	1,50E+11	--	--
3	0,1	-0,5	Pt-Co	44	2,15E+10	42	2,41E+10
4	0,1	-0,8	Pt-Co	91	9,34E+09	86	1,05E+10
5	0,5	-0,5	Pt-Co	Sin datos	Sin datos	Sin datos	Sin datos

Es necesario mencionar que el anterior análisis parte de unas premisas simples que probablemente estén lejos de la realidad, aunque los resultados obtenidos mediante el análisis por SEM de electrodos preparados para PEMFC validan los órdenes de magnitud obtenidos, apartado 3.2.3.1, por lo que siguiendo este procedimiento puede estimarse la masa y morfología aproximada de los electrodepositos mediante pulsos de potencial para las condiciones ensayadas, sin recurrir a técnicas experimentales tales como SEM o DRX, no siempre disponibles de forma inmediata.



## **4.2 Estudio mediante electrodo rotatorio de disco de la reacción de reducción de oxígeno sobre Pt y Pt-Co electrodepositados**

Dada la finalidad del presente estudio, la preparación de electrodos catódicos para PEMFC, se realizó un estudio sobre la actividad catalítica para la reducción de oxígeno de los electrodepuestos. Dichos estudios se llevaron a cabo sobre un sustrato simple, carbono vítreo, con el montaje de electrodo rotatorio de disco en las condiciones descritas en el apartado 2.1.2. La determinación de los parámetros cinéticos asociados es más complicada una vez los electrodos se encuentran montados en una monocelda, debido a la mayor complejidad del sistema, que no permite controlar con precisión el área de catalizador expuesta, las condiciones de transporte de oxígeno o la ausencia de reacciones parásitas, entre otros parámetros.

Dichas experiencias se describen en el apartado 3.1.6. En los siguientes apartados se analizan, respectivamente, las respuestas obtenidas en los dos regímenes de limitación típicos identificables en las voltametrías cíclicas de la Figura 3.36 y la Figura 3.37, [20], es decir, (i) para bajas densidades de corriente, entre 0,65 y 0,8 V aproximadamente, donde la reducción de oxígeno está controlada cinéticamente y el transporte de oxígeno no juega un papel importante y (ii) el régimen controlado por la difusión de oxígeno y en el cual el sobrepotencial es suficiente como para que no haya limitación cinética alguna (por debajo de 0,4 V).

Del análisis de las mencionadas figuras puede extraerse una tabla resumen con los principales parámetros obtenidos, que serán discutidos a continuación:

Tabla 4.4. Resumen de los principales parámetros obtenidos del análisis de voltametrías cíclicas de reducción de oxígeno en electrodo rotatorio de disco para electrodepositos de Pt y Pt-Co depositados sobre carbono vítreo. Condiciones experimentales: velocidad de barrido 50 mV·s<sup>-1</sup>, velocidad de rotación  $\omega$ = 2000 rpm, temperatura ambiente, disolución saturada en oxígeno. Leyenda:  $n_p$ , número de pulsos,  $A_{SEM}$ , área cubierta por el electrocatalizador medida a partir de SEM.  $i_L$ , intensidad límite por difusión de oxígeno,  $i_L/i_{L,Pt}$  porcentaje de la corriente límite frente a la alcanzada por un electrodo de Pt policristalino comercial (Pt poli).

Pt/Pt-Co	V <sub>dep</sub>	$n_p$	$A_{SEM}/\%$	$b/mV \cdot dec^{-1}$	$i_{ORR}$ a 0,7 V/ mA·cm <sup>-2</sup>	$i_L/mA \cdot cm^{-2}$	$i_L/i_{L,Pt}/\%$
Pt	-0,2	30	5,7	133	0,10	4,4	82
Pt	-0,5	30	2,2	145	0,02	3,3	61
Pt	-0,8	30	4,0	149	0,21	2,7	50
Pt	-0,8	20	3,0	145	0,1	2,7	50
Pt	-0,8	10	11,0	158	0,04	3,2	60
Pt-Co	-0,2	30	19,4	168	0,32	4,7	88
Pt-Co	-0,5	30	9	161	0,26	3,2	63
Pt-Co	-0,8	30	3	100	0,08	3,3	61
Pt poli	--	--		90	2,15	5,35	100

#### 4.2.1 Caracterización de la cinética de la reacción. Pendientes de Tafel

La pendiente de Tafel depende del coeficiente de transferencia y del número de electrones que intervienen en el paso determinante de la reacción, ( $b = RT/anF$ ) ecuación ( 3.2), y es una medida de la pérdida de voltaje por unidad de incremento de corriente, debida a limitaciones cinéticas de la reacción electroquímica. Es, por lo tanto, un valor característico para una reacción y un catalizador dados, además de calculable a partir de un sencillo análisis de las voltametrías de reducción de oxígeno. Los ensayos descritos fueron realizados a temperatura ambiente. Los valores correspondientes en la Tabla 4.4 se obtuvieron a partir de la Figura 3.37.a, b y c.

Una de las características que se observa en los electrodos electrodepositados es un desplazamiento del comienzo de la reacción de reducción de oxígeno de entre 100 y 200 mV respecto del electrodo de Pt policristalino, considerando un criterio de comienzo de la reacción de reducción de oxígeno como el valor del 1% de la corriente límite de difusión alcanzada. En la Figura 4.8, extraída de la Figura 3.34, se muestran con mayor detalle los comienzos de la reducción de oxígeno sobre los electrodos electrodepositados, donde se aprecia con claridad lo comentado. Las razones para dicho comportamiento son varias: (i) la menor cantidad de Pt presente en un electrodo particulado disminuye el valor de la corriente de intercambio efectiva medida sobre la superficie geométrica [38], aunque el desplazamiento producido no debería ser mayor de algunos mV (~ 15mV para un recubrimiento del 10%). (ii) la existencia de efectos en la electrocatalisis como consecuencia del tamaño de partícula, efecto reportado por varios

autores [39,40]. (iii) una razón más probable es la presencia de productos de la corrosión del sustrato de carbono vítreo (CO, HCOOH), que está favorecida a potenciales positivos por la presencia de partículas de Pt. Este proceso ya ha sido detectado en un sustrato de negro de carbón, como responsable de inestabilidades de los electrocatalizadores en una pila PEMFC [41]. Esta misma explicación se aplica a la marcada histéresis encontrada entre los barridos anódicos y catódicos, que indican un cambio en el estado del Pt, como consecuencia de la probable adsorción de estos compuestos en su superficie. Una evidencia que apoya esta hipótesis es el aumento de la histéresis para velocidades bajas de barrido, en experimentos no mostrados, por el mayor tiempo de exposición del electrodo a condiciones agresivas.

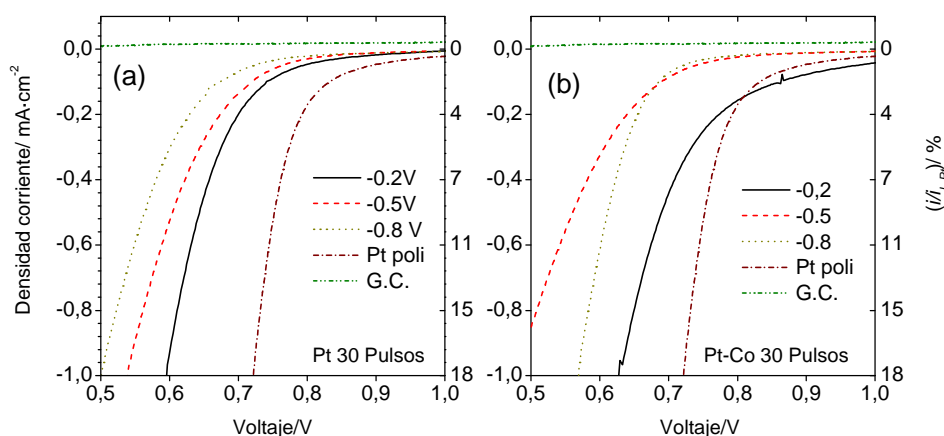


Figura 4.8. Detalle del inicio de la corriente de reducción de oxígeno para los electrodos de la Figura 3.34.

Se observa que los valores de las pendientes de Tafel de electrodos electrodepositados son más elevados que los obtenidos para el electrodo de Pt policristalino comercial (Pt poli en la Tabla 4.4). Se propone una explicación basada en el carácter particulado de los electrodos: en las mencionadas figuras se representa la curva obtenida para el electrodo de carbono vítreo sin depositar, CV. El carbono vítreo, al igual que la mayoría de los materiales carbonosos, tiende a reducir el oxígeno a agua oxigenada [42], proceso en el que se intercambian dos electrones ( $n=2$ , ecuación (3.2), frente a los cuatro de la reducción hasta  $H_2O$ ). Es por ello que valores típicos de la pendiente de Tafel pueden ser mayores, como el reportado por Alcaide y colaboradores para un electrodo comercial de una PEMFC sin capa catalítica, de unos  $250 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  en medio básico [43]. Sin embargo, el número de electrones  $n$  de la pendiente de Tafel hace referencia al número de electrones intercambiados en el paso determinante de la reacción, que no tiene por qué coincidir con el número total. Los electrodos estudiados aquí tienen una morfología particulada, con una baja fracción de superficie del disco ocupada por el electrocatalizador, de entre el 2 y el 19% según mediciones basadas en imágenes de SEM, Tabla 4.4. A partir de la Figura 3.37 se observa que la intensidad de corriente registrada por el electrodo sin electrodepositar es aproximadamente la décima parte de la medida para los electrodos electrodepositados en el rango de potenciales en los cuales la pendiente de Tafel es

calculada. Es posible por ello, que la curva obtenida contenga una contribución no despreciable de reacciones faradaicas, como la formación del agua oxigenada y la ya mencionada corrosión del sustrato, cuyos productos interfieren en la cinética de la RRO. Estos fenómenos, además de retrasar el comienzo de la reacción de reducción de oxígeno, aumentan el valor de la pendiente de Tafel obtenida respecto de lo esperado.

Por otra parte, se observa una dependencia de las pendientes de Tafel con las condiciones de electrodeposición estudiadas (potencial de pulsos y presencia de Co en el electrodeposito) como se refleja gráficamente en la Figura 4.9. Ello refleja una variación en la actividad electrocatalítica de los depósitos. Los electrodos con presencia de Pt-Co mostraron, en general, mayores valores de  $b$  junto con una mayor dispersión de los mismos. Los valores de  $b$  aquí tienden a disminuir a medida que  $V_{dep}$  se hace más catódico, Figura 4.9.a, es decir, a medida que se produce una mayor proporción de aleación Pt-Co, según los resultados obtenidos sobre negro de carbón, apartado 3.2.3.3. Ello corrobora la mejor electrocatálisis por parte de aleaciones Pt-Co observada por algunos autores [44, 45]. Las condiciones de depósito de Pt-Co junto con  $V_{dep} = -0,8$  V obtuvieron el valor más cercano al calculado para el electrodo de Pt policristalino. La variación del número de pulsos no influye de forma apreciable en la pendiente de Tafel, como se observa en la Figura 4.9.b, donde se representan las voltametrías obtenidas para el electrodeposito de Pt con  $V_{dep} = -0,8$  V para 10, 20 y 30 pulsos. Un mayor número de pulsos da lugar a un aumento de la cantidad de electrocatalizador depositado, que no debe tener influencia sobre el valor de la pendiente de Tafel, aunque sí sobre la corriente de intercambio [20].

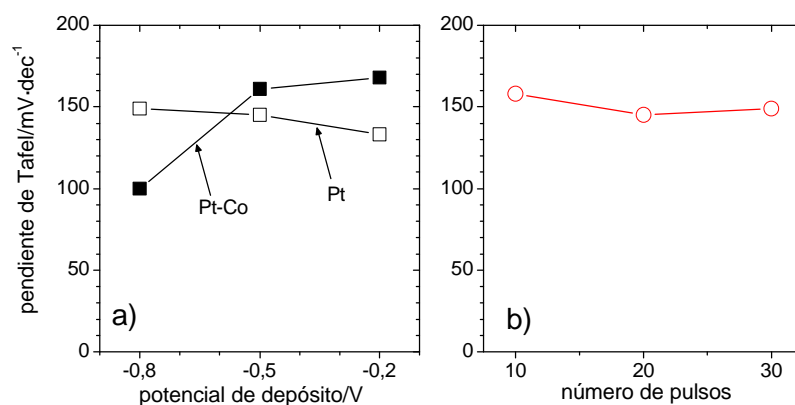


Figura 4.9. Representación gráfica de los valores de la pendiente de Tafel de la Tabla 4.4 frente (a) al potencial de depósito en el caso de Pt y Pt-Co tras 30 pulsos y (b) para el caso de Pt tras 10, 20 y 30 pulsos con un potencial de depósito  $V_{dep} = -0,8$  V.

#### 4.2.2 Análisis en condiciones de limitación por difusión sobre electrodos particulados. Modelo de cálculo de la corriente límite

En este apartado se analizan los resultados obtenidos en la medición de la corriente límite debida a la difusión de oxígeno. Los electrodos electrodepositados mostraron menores corrientes de reducción que un electrodo de Pt policristalino comercial bajo cualquier condición de depósito, Figura 3.36. Las áreas electroactivas estimadas referidas al área geométrica son menores que la unidad, por lo que puede deducirse que no toda la superficie del mismo está recubierta de catalizador. Esto último se observa con claridad mediante imágenes de SEM (Figura 3.21), que revelaron una estructura particulada de los mismos. A continuación se explica la razón probable de que las densidades de corriente límite por difusión varíen entre electrodos por este motivo y se aplica un modelo teórico sencillo para el comportamiento de un electrodo particulado en las condiciones de limitación por difusión de oxígeno.

La expresión para el cálculo de la intensidad límite teórica por transporte de masa para un disco de material continuo rotatorio es la ecuación de Levich [20]:

$$i_l = 0.620nFAD_0^{1/2}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0^* \quad (4.12)$$

Donde se ha tomado en lo sucesivo  $n=4$ , como el número de electrones intercambiados;  $D_0$  ( $=0,928 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), coeficiente de difusión del oxígeno en agua;  $\nu$  ( $= 0,01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$ ), viscosidad cinemática; y  $C_0^*$  ( $=1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), concentración de saturación de oxígeno en agua [46]. El resultado que se obtiene para  $\omega = 2000 \text{ rpm}$  es de  $5,4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Esta aproximación es adecuada en electrodos particulados cuando las distancias entre partículas son suficientemente pequeñas como para despreciar la existencia de porciones de área no activas entre ellas. Estas porciones de área no activa no pueden ser despreciadas en los electrodos analizados en esta tesis, es decir, electrodos particulados con baja cobertura de la superficie original, como se desprende de los grados de recubrimiento obtenidos en la Tabla 3.4. Las porciones de área no activas no participan de la reacción de intercambio de electrones, aunque pueden ser caminos de difusión superficial de los reactivos hasta los bordes de las partículas, donde puede darse la reacción electroquímica en un grado no despreciable.

A continuación se describe brevemente un modelo elaborado en nuestro grupo [47] que recoge la respuesta en intensidad de un electrodo particulado sometido a condiciones de limitación por difusión. Una deducción del mismo, descrita con mayor detalle y basada en el texto publicado, puede encontrarse en el Anexo A. El modelo incluye el efecto de (i) la densidad y tamaño de partículas, (ii) la adsorción de los reactantes sobre las áreas no activas seguidas de (iii) la difusión de los mismos hasta las partículas activas. El modelo es válido si se cumple que el

electrodo presenta una baja densidad de partículas, donde las distancias entre ellas sean mayores que la distancia de difusión superficial típica del reactivo limitante y además el sistema se encuentra en estado estacionario.

### **Descripción del modelo para discos rotatorios particulados en condiciones de limitación por difusión**

La principal hipótesis a asumir es que la intensidad total medida en un experimento de electrodo de disco rotatorio particulado,  $i$ , puede descomponerse en la aportación de un mecanismo de difusión superficial de la especie reactante hasta el borde del electrodo,  $i_e$ , y en el mecanismo de difusión a través del electrolito,  $i_s$ , que es el único mecanismo considerado en el modelo para disco continuo [20]. Por lo tanto, la expresión que proporciona  $i$  será:

$$i = i_e + i_s \quad (4.13)$$

En el caso de que exista una limitación por difusión en ambos procesos, las intensidades son las correspondientes a las corrientes límites por difusión para ambos procesos,  $i_{s,s}$  e  $i_{e,d}$ , respectivamente:

$$i_d = i_{s,s} + i_{e,d} \quad (4.14)$$

La expresión para la intensidad límite por difusión superficial, obtenido a partir de la solución del modelo es:

$$i_{s,s} = zFN2pr_0D_sC_{O,s}KI_s^{-1} \frac{K_1(I_s^{-1}r_0)}{K_0(I_s^{-1}r_0)} \quad (4.15)$$

Donde los parámetros más importantes son  $r_0$ , radio de las partículas,  $N$ , densidad superficial de partículas,  $C_{O,s}$ , concentración superficial de la especie reactiva en la superficie y  $I_s$ , longitud típica de difusión superficial de la especie reactiva. El resto de parámetros puede consultarse en la lista de símbolos del Anexo A. Por otra parte, la intensidad debida la difusión a través del electrolito viene dada por la ecuación de Levich:

$$i_{e,d} = Npr_0^2 0.62zF\omega^{1/2}D_b^{2/3}\nu^{-1/6}(C_O^* - C_{O,s}) \quad (4.16)$$

Donde  $C_O^*$  representa la concentración de la especie reactiva en el seno de la disolución, mientras que la concentración de la especie reactiva en la superficie del electrolito,  $C_{O,s}$ , no es un dato de partida y por lo tanto debe ser calculada. La solución a la ecuación de transporte de masa por convección-difusión del problema hidrodinámico de un disco rotatorio [20] proporciona la ecuación que junto con las ecuaciones (4.15) y (4.16) cierran el problema. Este sistema de ecuaciones debe ser resuelto de forma iterativa.

### Aplicación del modelo a los electrodos electrodepositados

Una vez descrito, el modelo se aplica a la reacción de reducción de oxígeno a los electrodos preparados mediante electrodeposición, donde las áreas no activas se identifican con el sustrato de carbono vítreo no cubierto por las partículas de catalizador. Dado que es necesario conocer las características físicas del recubrimiento de partículas sobre la superficie del electrodo (radio de las partículas, densidad superficial de partículas), se procedió al estudio mediante SEM de los electrodos preparados, ver Figura 3.21. Un resumen de los principales resultados se encuentra en la Tabla 3.4. Se obtuvieron distintos tamaños medios y densidades de partículas según las condiciones de electrodeposición. Las principales características de los electrodos se han representado gráficamente en la Figura 4.10 en función del voltaje de depósito y del número de pulsos. Ambos parámetros muestran un efecto similar: a mayor sobrepotencial y número de pulsos decrece la densidad de partículas y aumenta el tamaño de las mismas, debido a su coalescencia.

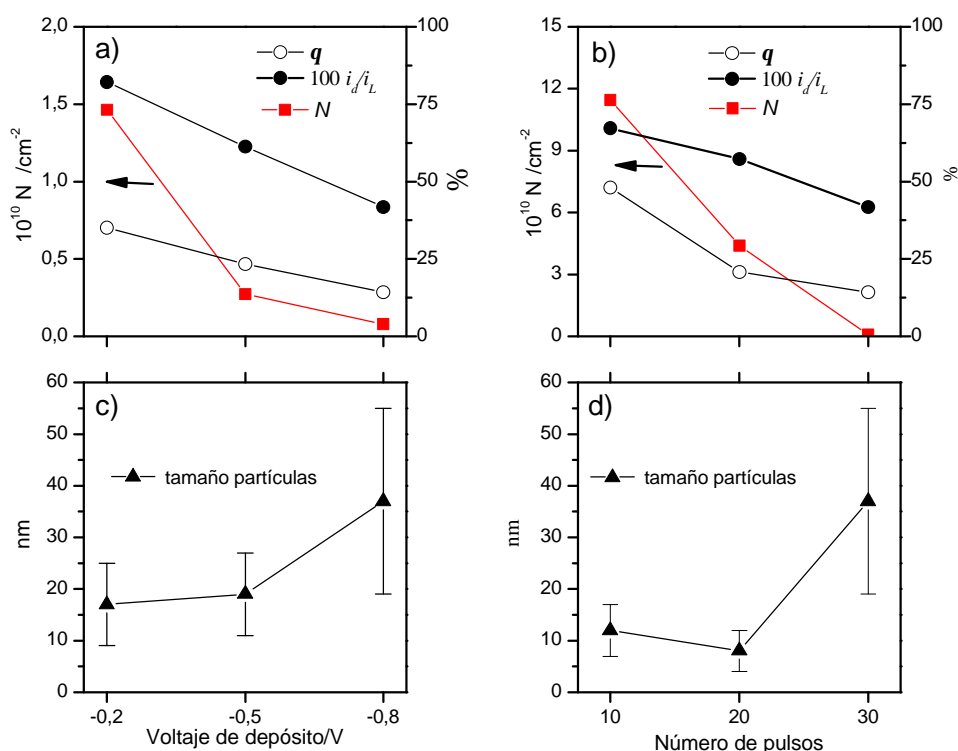


Figura 4.10. Representaciones gráficas del recubrimiento de Pt ( $q$ ), densidad de corriente límite por difusión, como porcentaje de la corriente teórica obtenida a partir de la ecuación de Levich,  $100 i_d/i_L$ , y densidad de partículas ( $N$ ), en función del voltaje de depósito (tras 30 pulsos) (a) y del número de pulsos (a -0,8 V) (b). Se muestra el tamaño medio de partículas obtenido a partir del análisis de imágenes obtenidas por SEM, en función del voltaje de depósito (c) y del número de pulsos (d).

Una de las principales características del modelo descrito es la menor dependencia de la intensidad límite por difusión respecto de la velocidad de rotación frente a un electrodo continuo, que viene dada por la ecuación de Levich, ecuación (4.12), (ver Anexo A). En la Figura 4.11 se muestra la dependencia experimental obtenida para un electrodo particulado. Se observa un buen ajuste a la curva teórica utilizando los valores de los parámetros que se indican en el pie de la figura

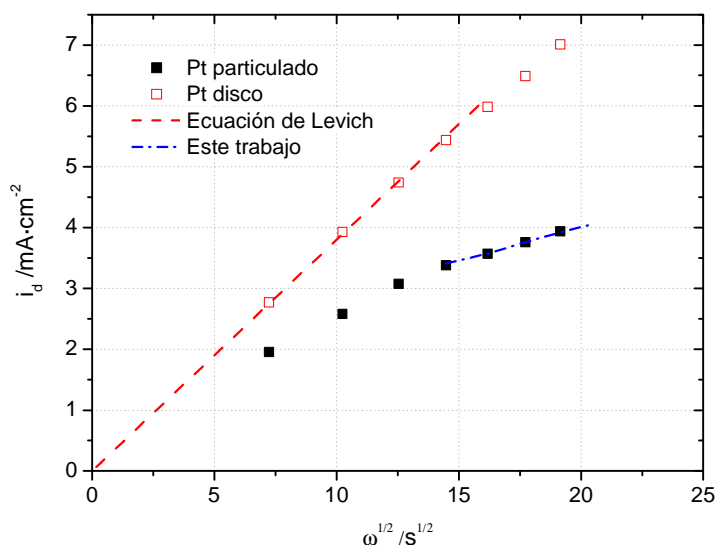


Figura 4.11. Valores de las corrientes límites de difusión, medidas a 0,05V, como función de  $\omega^{1/2}$ , correspondientes a un electrodo particulado de Pt electrodepositado a -0,2 V y 20 pulsos, y a un disco de Pt. Se muestran también las curvas teóricas para un disco rotatorio de Pt (Ecuación de Levich) y para un electrodo particulado (Este trabajo). Valores de parámetros usados:  $C_0 = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\nu = 0,01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $D_0 = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $n = 4$ ,  $k_2 = 0,06 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_1 = 28000 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_s = 10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\lambda_s = 5,8 \text{ nm}$ ),  $N = 7000 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ,  $r_0 = 10 \text{ nm}$ .

La aplicación del modelo a los electrodos preparados mediante electrodeposición continúa en la Figura 4.12, donde se representan las corrientes límites por difusión experimentales en función del recubrimiento. En esta figura la curva teórica se ha calculado utilizando los mismos parámetros de la Figura 4.11. Se ha considerado un radio de 10 nm, a pesar de la evidencia de distintos tamaños de partículas en diferentes electrodos (tabla 3.7). Esta aproximación es válida en el caso de que el valor del parámetro  $\lambda_s$  ( $= 5,8 \text{ nm}$ ) sea bajo (ver Anexo A), como ocurre en este caso.



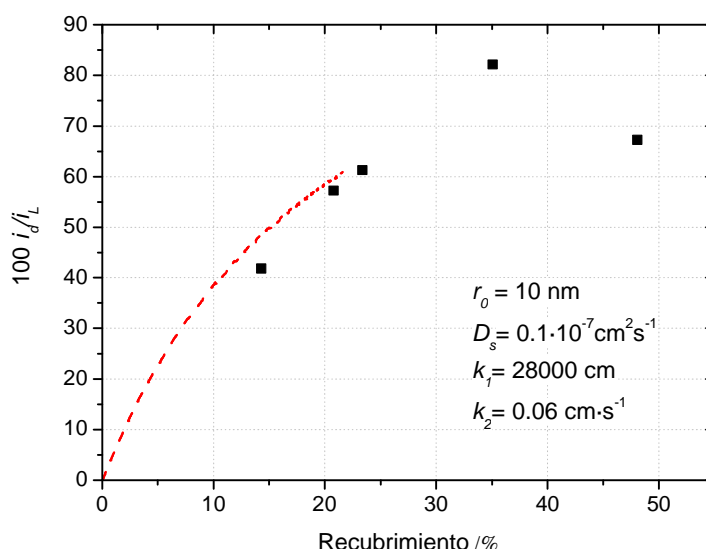


Figura 4.12. Valores de la intensidad límite por difusión como función del recubrimiento de Pt de la superficie, correspondientes a electrodos particulados (Tabla 4.4), medidos a 2000 rpm en 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , disolución saturada en  $\text{O}_2$ . Se muestra también la curva teórica calculada con los siguientes parámetros  $C_0 = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $v = 0,01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $D_0 = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $n = 4$ , el resto de parámetros se indican en la figura.

De la figura se deduce que el modelo predice correctamente las corrientes límites por difusión de oxígeno de hasta un 30% de recubrimiento aproximadamente. El electrodo que presenta un recubrimiento del 48% no está adecuadamente descrito por el modelo, con toda probabilidad debido al no cumplimiento del requisito mínimo de distancia entre partículas, ecuación ( 4.17):

$$r \geq 2l_s \quad (4.17)$$

Tras la aplicación del modelo a los valores experimentales de intensidades de corriente límites por difusión y conociendo los valores característicos del electrocatalizador particulado ( $r_0$ ,  $M$ ), se han calculado los parámetros característicos de la difusión de oxígeno sobre carbono vítreo y los correspondientes al equilibrio de adsorción/desorción. Estos valores se obtienen a partir de las Figura 4.11 y Figura 4.12. El coeficiente de difusión calculado ( $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) es menor que en el seno del electrolito, lo que refleja la movilidad limitada que presentan las especies adsorbidas. El valor de la constante de adsorción/desorción  $K = k_2/k_1 = 2.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$  debe ser atribuido a una fisisorción débil. Es posible encontrar en la literatura varios estudios sobre la interacción del oxígeno atómico y molecular con el grafito, así como sobre otros sustratos basados en carbono [48,49,50,51]. Estos estudios muestran que la interacción del oxígeno molecular es de tipo fisisorción para temperaturas superiores a 44 K [52]. La quimisorción y posterior reacción del oxígeno en los planos basales ricos en electrones del grafito también se ha publicado [53], lo que conllevaría un aumento de la energía de interacción y una disminución

de la movilidad superficial. Sin embargo, a la vista de los valores de  $D_s$  y  $K$ , estos procesos no parecen tener relevancia para los electrodos particulados estudiados.

### **4.3 Electrodos electrodepositados para pilas PEMFC: estructura y composición**

Los resultados obtenidos en la caracterización de la capa catalítica de los electrodos electrodepositados demuestran que tiene un espesor de entre 3 y 6  $\mu\text{m}$ , con un gradiente de concentración de Pt decreciente en profundidad, y en el caso de los electrodos con aleación Pt-Co, con una variación en la proporción Pt/Co decreciente a medida que se profundiza en ella. En este apartado se analiza dicha estructura y los motivos para su formación. Para esto se aplica una teoría bien conocida sobre el desarrollo de reacciones electroquímicas en medios porosos debida a Newman y Tobias [18].

#### **4.3.1 Resumen de resultados sobre estructura, morfología composición y distribución del catalizador**

Se resumen a continuación los principales resultados observados tras la caracterización de las capas catalíticas creadas a partir de electrodeposición. Las características principales sobre estructura, morfología, composición y distribución del catalizador son las siguientes:

- La capa catalítica está formada por partículas de unos 10 nm de diámetro, con mayor tendencia a formar aglomerados en los electrodos preparados mediante barrido de potencial. Los depósitos de Pt y Pt-Co recubren parcial o totalmente granos de carbono del soporte, observado mediante microscopía, apartado 3.2.3.1.
- La zona de depósito de catalizador tiene un espesor del orden de micrones (4-10  $\mu\text{m}$ ), observado por EDAX en sección transversal, apartado 3.2.3.1.
- La carga de Pt es decreciente en profundidad, observado mediante EDAX, apartado 3.2.3.1.
- En el caso del codepósito de Pt-Co, se forma aleación con un contenido creciente de Co en profundidad, observado por XPS (apartado 3.2.3.2) y DRX (apartado 3.1.5.3)
- La carga de Pt depositada en las condiciones de electrodeposición ensayadas son un orden de magnitud menor que en el electrodo comercial en los electrodos preparados mediante barrido de potencial y dos órdenes de magnitud en el caso de pulsos de potencial, obtenido a partir de los resultados de ICP-AES (apartado 3.2.4.2) y XRF (apartado 3.2.4.2)

- Algunos electrodos mostraron inhomogeneidades laterales de carga de Pt de hasta un 25%. mayores que las detectadas en un electrodo comercial, de hasta un 18%, detectado mediante XRF, apartado 3.2.4.2.

En el apartado siguiente se discute la influencia de distintas variables en la formación de la capa catalítica durante el proceso de electrodeposición, con el objetivo de alcanzar una comprensión más profunda de los factores que provocan la formación de capas catalíticas con las características anteriores.

### 4.3.2 Formación de la capa catalítica mediante electrodeposición

Una capa catalítica con un grosor de algunos micrones, así como una variación en la concentración de electrocatalizador en profundidad, decreciente a medida que se penetra en el sustrato poroso, coincide con los resultados publicados por el grupo de Popov [22, 54, 55]. En su trabajo, el electrocatalizador depositado es Pt, mientras que el método de preparación es el de pulsos de corriente (continua o alterna), por lo que no existe un control directo sobre el potencial al que el sustrato es sometido. Este efecto no presenta especial relevancia en el caso del electrodeposición de Pt, ya que el rango de potenciales en el cual se lleva a cabo el depósito es amplio y formas oxidadas del mismo no son electrodeponibles, aunque sí susceptibles de ser formadas una vez depositado el Pt. Sin embargo, en el caso de una aleación el potencial de electrodeposición es un factor determinante, como se explicó en el apartado 4.1.1. Las cargas de platino estimadas en estos trabajos (entre 0,4 y 0,8 mg·cm<sup>-2</sup>) fueron sensiblemente superiores a las obtenidas en esta tesis, lo que conllevó estructuras de electrocatalizador aglomeradas en todos los electrodos preparados, como muestra el análisis de imágenes de SEM.

La formación de la capa catalítica en el proceso de electrodeposición, de acuerdo a la teoría básica de medios porosos [18] puede llevarse a cabo con una velocidad de reacción variable a lo largo del espesor, a menos que se tengan muy bajas densidades de corriente, concentraciones homogéneas de las especies reactivas a lo largo del espesor y elevada conductividad tanto del medio sólido como del electrolito. Una velocidad de reacción variable puede deberse a distintos sobrepotenciales y puede dar lugar a una posible variación en la composición de la aleación depositada en el espesor del electrodo. A continuación se analizan fenómenos que pueden evitar el alcanzar dichas condiciones y se aplican a los casos de electrodeposición de capas catalíticas llevados a cabo en esta tesis.

#### 4.3.2.1 Proceso de carga de la doble capa en electrodos porosos

La carga de la doble capa en un electrodo poroso es un fenómeno que genera una distribución de potenciales no homogénea a lo largo del espesor del electrodo [56,57]. Si presenta un

tiempo característico de relajación del orden del tiempo característico del proceso de electrodeposición (tiempo de pulso), el sustrato puede presentar una distribución de potenciales durante el electrodeposición no homogénea. De acuerdo a los trabajos de Posey [56] y Reddy [57], el tiempo característico de relajación de la corriente de doble capa, teniendo en cuenta la conductividad de la fase sólida, viene descrito por la expresión:

$$t = C_D a L^2 \left( \frac{1}{s_s} + \frac{1}{k} \right) \quad (4.18)$$

Donde, aplicado al medio poroso de interés en esta tesis,  $C_D$  ( $= 0,4 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  [21]) es la capacidad diferencial por unidad de área,  $a$  es el área interfacial volumétrica ( $= 1,4\cdot 10^5 \text{ cm}^3\cdot\text{cm}^{-2}$  [61]).  $L$  (cm) es el espesor mojado del medio poroso,  $\kappa$  ( $= 0,23 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para el Nafion®) es la conductividad del electrolito (como caso conservador se suponen las partículas de negro de carbón recubiertas de Nafion®) y  $s_s$  ( $= 45 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) la correspondiente a la matriz de negro de carbón. El tiempo de relajación característico para un espesor mojado de  $25 \mu\text{m}$  resulta de unos  $1,5 \mu\text{s}$ , que es muy inferior a los tiempos característicos de cambio de potencial en el electrodeposición por pulsos (50 ms) y durante barrido de potencial (37 ms).

Se concluye que la relajación de la corriente de doble capa actúa en una escala temporal muy inferior a la de los fenómenos de interés y por lo tanto no tiene influencia real en la distribución de potenciales durante el electrodeposición.

#### 4.3.2.2 Distribución de potencial en un electrodo poroso durante el proceso de electrodeposición

Una teoría clásica para reacciones electroquímicas en medios porosos debida a Newman y Tobias [18] predice la posibilidad de una distribución no homogénea de intensidades de corriente y potenciales a lo largo de un electrodo poroso en condiciones de reacción electroquímica. Como se explicó en el apartado 4.1.1, el parámetro experimental de mayor interés a ser controlado en cada punto del sustrato es el potencial. Es posible predecir cualitativamente, para el caso de un experimento galvanostático, el grado de inhomogeneidad en la distribución de potenciales e intensidades de corriente en el interior de un medio poroso a partir de los parámetros adimensionales  $d$  y  $e$ , definidos en el trabajo mencionado [18], que comparan las caídas de potenciales máximas en la matriz sólida y en el electrolito con una caída característica de la reacción electroquímica, la pendiente de Tafel:

$$d = \frac{Ll}{b} \left( \frac{1}{k} + \frac{1}{s_s} \right), \quad e = \frac{Ll}{bk} \quad (4.19)$$

Donde  $l$  representa la densidad de corriente total demandada ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),  $k$  ( $= 0,8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) es la conductividad del electrolito, en este caso se considera ácido bórico  $0,2 \text{ M}$ ,  $s_s$  ( $= 45 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) es

la conductividad de la fase sólida, y  $L$  es el espesor mojado. En los métodos de preparación ensayados en esta tesis el parámetro  $L$  no es conocido (método potencioestático), aunque puede ser extraído como orden de magnitud a partir de cualquiera de los registros experimentales de electrodeposición, ver apartado 3.2. Se considera para el cálculo de los parámetros anteriores un valor máximo de  $10^{-1} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Los valores que se obtienen para ellos son  $\delta \sim \varepsilon \sim 10^{-4}$ . Dichos valores indicarían una distribución cuasi homogénea de potenciales y velocidad de reacción en un ensayo galvanostático de electrodeposición, con gradiente de concentraciones despreciables en el interior del medio poroso, en las condiciones aplicadas utilizadas en esta tesis. Lo anterior sugiere que el comportamiento en un problema potencioestático no diferirá en exceso.

A partir de las conclusiones obtenidas sobre la influencia de la carga de la doble capa y sobre la distribución de potenciales debido a distintas conductividades entre la matriz sólida y el electrolito, puede concluirse que las heterogeneidades en la capa depositada en la concentración de Pt y composición de aleación Pt-Co vendrán ocasionadas por limitaciones en el transporte de las especies reactantes. En el apartado 4.1.1 se puso de manifiesto la importancia de la relación de concentraciones de las especies precursoras de la aleación, por lo que es de esperar que variaciones de este parámetro a lo largo del espesor mojado puedan ocasionar variaciones determinantes en las condiciones de electrodeposición.

### 4.3.3 Análisis de la composición de electrodos aleados de Pt-Co

Uno de los resultados de mayor interés obtenidos en esta tesis es la evidencia experimental del electrodeposición de aleaciones Pt-Co de composición variable a lo largo del espesor mojado por el electrolito en la celda de electrodeposición, apartado 3.2.3.1. La determinación de la composición de estas aleaciones es del mayor interés, puesto que las aleaciones más estudiadas y para las cuales se han reportado mejoras en la actividad catalítica para la RRO han sido las aleaciones  $\text{Pt}_3\text{Co}$  y  $\text{PtCo}$  [2]. Ambas muestran islas de estabilidad en el diagrama de fases Pt-Co, ver Figura 4.1.

La composición de las aleaciones presentes en la capa catalítica mostró un pobre contenido en Co elemental en las capas más cercanas a la superficie de contacto con el electrolito y un enriquecimiento progresivo hacia capas más internas, Figura 3.54 (SEM), Figura 3.59 (XPS) y Figura 3.33 (DRX). A partir de ello pueden proponerse dos explicaciones para el perfil de composición: (i) presencia de Pt y  $\text{Pt}_3\text{Co}$ , o bien (ii) presencia de Pt y aleación  $\text{Pt}_x\text{Co}_y$  de composición variable según las condiciones de electrodeposición en cada zona de la capa catalítica.

Para dilucidar entre ambas posibilidades se lleva a cabo un análisis más exhaustivo de la difracción de rayos X, Figura 3.33. Así, la Figura 4.13 muestra el ajuste del pico correspondiente al plano (111) de electrodos preparado por pulsos de potencial, PtCo500P - 0,5V, subfigura a, y otro preparado por barrido de potencial, PtCo100CV -0,5V, subfigura b, a una combinación lineal de lorentzianas [58] en las cuales se han considerado como parámetros de ajuste las semianchuras y áreas de las señales individuales. Utilizando una combinación lineal de señales de Pt y Pt<sub>3</sub>Co, líneas punteadas, no se obtiene un resultado aceptable. Mejor resultado parece obtenerse dejando como parámetro a ajustar la posición del pico de la aleación, es decir, suponiendo una aleación de composición variable, aunque, desde un punto de vista estrictamente matemático, es de esperar un mejor ajuste a mayor número de parámetros por ajustar. La posición del pico calculada así para la aleación Pt<sub>x</sub>Co<sub>y</sub> (40,19° y 40,26°) indica una aleación con menor cantidad de Co que la correspondiente a la aleación Pt<sub>3</sub>Co (40,52°). Otro hecho destacable es que las componentes que corresponden a la aleación (curvas 2), son más relevantes para el ajuste a la curva experimental que las de Pt (curvas 1), lo que parece indicar que la composición de la capa catalítica en ambos casos es, en su mayoría, aleación. De los resultados de XPS, apartado 3.2.3.2, se desprende la riqueza de las primeras capas en Pt, por lo que se deduce que la aleación conforma, casi por completo, las capas más profundas del electrodeposición.

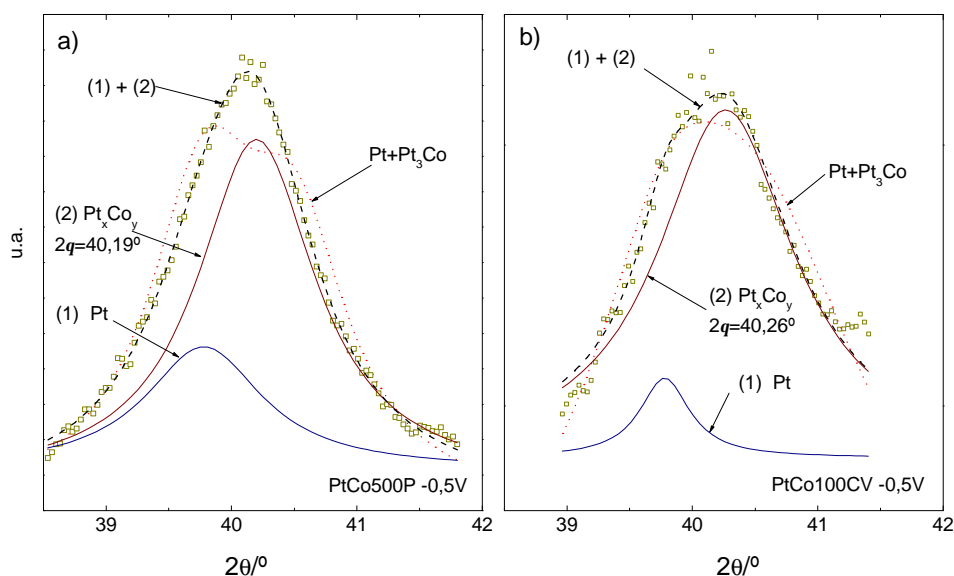


Figura 4.13. Difractograma experimental (cuadrados vacíos) y su ajuste a partir de una composición del depósito media Pt+Pt<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>, como combinación lineal de una lorentziana correspondiente a Pt (curva 1) y otra de una aleación Pt<sub>x</sub>Co<sub>y</sub> centrada en un 2° indicado (curva 2). Se muestra la suma de ambas ((1)+(2)) y la curva final de ajuste a una composición Pt+Pt<sub>3</sub>Co (punteada). (a) para el electrodo PtCo500P -0,5 V y en b) PtCo100CV -0,5V. Ver apartado 3.2.3.3.

El resultado anterior apoya la hipótesis de que la composición de la capa catalítica está formada por Pt y aleaciones de Pt-Co de composición variable en profundidad, sin que aparezca una evidencia clara de un predominio de la formación de la aleación  $\text{Pt}_3\text{Co}$ .

#### **4.4 Electrodo electrodepositados para pilas PEMFC: funcionamiento como cátodo**

El objetivo principal de esta tesis es determinar unas condiciones de electrodeposición adecuadas para la preparación de electrodos catódicos para PEMFC. La validación final de dichas condiciones vendrá dada por la respuesta de dichos electrodos en condiciones reales de operación, una vez montados en una pila de combustible. En este apartado se describen y analizan los resultados obtenidos tras los ensayos en monocelda y se recomiendan las condiciones finales de preparación de electrodos. Este apartado se basará principalmente en los resultados obtenidos en el apartado 3.3.

##### **4.4.1 Análisis de las curvas de polarización: obtención de parámetros cinéticos y resistencias internas**

El análisis de las curvas de polarización es una de las principales herramientas de caracterización de los electrodos. Una curva de polarización típica muestra tres regímenes de funcionamiento para la pila, apartado 2.3.3; limitando su rendimiento en cada uno de ellos un mecanismo diferente: (i) la cinética lenta de la RRO, para bajas densidades de corriente, caracterizado por una bajada pronunciada de voltaje por cada unidad de intensidad demandada añadida, (ii) la resistencia óhmica, a densidades medias y caracterizada por un comportamiento lineal frente a la intensidad demandada y (iii) el máximo gasto de oxígeno que puede alcanzar la capa catalítica, a densidades de corriente elevadas y caracterizado por alcanzarse una corriente límite. Una desviación de este comportamiento indica la presencia de efectos no relacionados con el funcionamiento esperado de una pila (encharcamiento de los canales de conducción de gases, falsos contactos eléctricos ánodo-cátodo, etc).

El estudio teórico del comportamiento de una PEMFC es un campo de estudio abierto hoy en día y sobre el que se pueden encontrar numerosos estudios en la literatura [18,38, 59, 60, 61]. A partir de dichas modelizaciones se obtienen expresiones teóricas que permiten estimar parámetros de interés a partir de datos experimentales. Se analizan a continuación las curvas de polarización de los electrodos electrodepositados, apoyados principalmente en el modelo clásico de Newman y Tobias de un electrodo poroso en el que se desarrolla una reacción electroquímica [18], en el bien conocido modelo de la capa catalítica de una PEMFC

desarrollado por Eikerling y Kornyshev [60] y en el modelado de la resistencia iónica de la capa catalítica publicado por Neyerlin y colaboradores recientemente [59].

#### 4.4.1.1 Obtención de parámetros cinéticos. Pendiente de Tafel

A partir de la respuesta a bajas demandas de corriente puede obtenerse información sobre la cinética de la RRO en la capa catalítica. El análisis es similar al realizado a partir de los resultados obtenidos en las experiencias de electrodo rotatorio de disco, apartado 4.1.3.1. Se han obtenido las pendientes de Tafel a partir de las representaciones semilogarítmicas de las curvas de polarización, identificándolas con las pendientes del tramo lineal que se observa en la zona de bajas densidades de corriente. Estas representaciones se encuentran en los detalles de las gráficas que incluyen curvas de polarización del apartado 3.3.

La pendiente de Tafel es un parámetro cinético que depende de varios factores que afectan a la reacción electroquímica, el estado de la superficie activa del electrocatalizador y la temperatura entre otros. Cualquier variación en la pendiente de Tafel indica la presencia de efectos que alteran la cinética de la reacción (por ejemplo contaminantes adsorbidos sobre el catalizador), reacciones electroquímicas paralelas que se superponen (oxidación del soporte) o el no cumplimiento de la hipótesis de limitación única por la transferencia de carga (una elevada resistencia óhmica y/o una difusión de oxígeno impedida hacen que el rango de densidades de corriente limitado cinéticamente se vea reducido). Varios autores han encontrado variaciones de la pendiente de Tafel según el rango de potencial en el que se calcula [62,63,64,65]. Algunos autores, como Neyerling y colaboradores afirman, tras ensayos realizados en monocelda, que el cambio en el valor de la pendiente de Tafel debe ser asignado a la presencia de fenómenos difusivos limitantes en el proceso [38]. Algunos modelos teóricos, como el de Eikerling [60], predicen una pendiente de Tafel doble cuando los procesos difusivos de oxígeno no son despreciables, como una característica general de una curva de polarización. Otra explicación, basada en el cambio del estado de la superficie del Pt a distintos potenciales (superficie oxidada o reducida), podría ser una causa a añadir a la anterior, pues alguno de los pasos que involucran la reducción de oxígeno puede verse alterado por la diferente estructura del electrocatalizador.

El rango de intensidades de corriente elegido para el cálculo de la pendiente de Tafel debe ser tal que el mecanismo limitante sea la transferencia de carga. El límite superior para el cálculo de la pendiente de Tafel se ha tomado de acuerdo al criterio propuesto por Eikerling y Kornyshev:  $i < I$ , donde  $I$  ( $A \cdot cm^{-2}$ ) es una densidad de corriente característica de la difusión de oxígeno a través de la capa catalítica y tiene la siguiente expresión:

$$I = \frac{4FP_{\tau}D_o}{RTL} \quad (4.20)$$



Donde  $P_T$  es la presión absoluta de oxígeno en bar,  $D_O$  es el coeficiente de difusión del oxígeno a través de la capa catalítica, ( $= 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [66]),  $L$  es el grosor de la capa catalítica ( $= 5 \text{ }\mu\text{m}$ , apartado 3.2.3.1). Según los valores descritos, para la temperatura de  $70^\circ\text{C}$  (temperatura de la celda durante los ensayos),  $I \sim 0,130 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $=130 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). A efectos de cálculo se ha tomado una intensidad  $i \leq 0,5 \cdot I$ , como se recomienda en dicho modelo. Es interesante destacar que los electrodos electrodepositados, debido al menor grosor de la capa catalítica, presentarán en general un parámetro  $I$  mayor. Como límite inferior se ha tomado una corriente  $i \geq 7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , según el criterio elegido de tomar densidades de corriente superiores a 10 veces la corriente promedio de cruzamiento de hidrógeno medida experimentalmente.

En la tabla siguiente se resumen los valores obtenidos para los electrodos de la Figura 3.83, donde se recogen los electrodos preparados en las distintas condiciones de depósito que resultaron en mejores curvas de polarización.

Tabla 4.5. Pendientes de Tafel obtenidas a partir de las curvas de polarización de los electrodos de la Figura 3.83. Temperatura de la celda  $70^\circ\text{C}$ .

Referencia electrodo	Catal.	Método	$V_{\text{dep}}/\text{V}$	número de pulsos/ciclos	Pt $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	$b/\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$
Pt100CV 0,05 V	Pt	CV	0,05	100	0,12	63
Pt2000P -0,2V	Pt	P	-0,2	2000	0,1	70
PtCo100CV -0,5V	Pt-Co	CV	-0,5	100	0,06	48
PtCo500P -0,8V	Pt-Co	P	-0,8	500	0,01	56
ETEK 0,25	Pt	--	--	--	0,25	70*

\* Medido a  $80^\circ\text{C}$

Los valores de la Tabla 4.5 reflejan que los electrodos electrodepositados presentaron una pendiente de Tafel menor que la obtenida para el electrodo comercial ETEK 0,25, lo que, en principio, indicaría una mejor actividad para la electrocatálisis de la RRO. A su vez, los valores medidos contrastan con los obtenidos en los ensayos sobre carbono vítreo, apartado 4.2.1, lo que indica con claridad el efecto del soporte sobre aquellas medidas. El valor esperado para la pendiente de Tafel en la reducción de  $\text{O}_2$  es de  $68 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  a  $70^\circ\text{C}$ , (suponiendo un coeficiente de transferencia igual a la unidad y la no reducción del oxígeno a  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), como se ha reportado en la literatura [63,67]. El valor obtenido para los electrodos electrodepositados de Pt se aproxima a este valor, mientras que los valores obtenidos para los electrodos de Pt-Co resultan significativamente menores. Se han publicado valores correspondientes a la pendiente de Tafel para la aleación  $\text{Pt}_3\text{Co}$  (no soportada), preparada mediante métodos térmicos, de  $61 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  a  $60^\circ\text{C}$  [68], lo que equivaldría a unos  $62 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  a  $70^\circ\text{C}$ . Otros autores, sin embargo, reportan valores de  $45 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  a  $60^\circ\text{C}$  [64] en un catalizador  $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$  comercial para el rango de bajas densidades de corriente. Ambos estudios fueron llevados a cabo en un montaje de electrodo rotatorio de disco. Los resultados de la Tabla 4.5 coinciden en mayor medida con el valor reportado para el catalizador soportado. Es preciso mencionar que en ambos estudios se

apreció, al igual que en los resultados de esta tesis, una variación continua de la pendiente de Tafel a medida que aumentó la densidad de corriente, por lo que los valores obtenidos deben considerarse orientativos. Es sabido, a partir de los resultados descritos en el apartado 3.2.3, que dichos electrodos están compuestos por aleaciones Pt-Co con un perfil de composición variable a lo largo de la capa catalítica, por lo que el resultado obtenido representa un proceso promediado de electrocatálisis.

#### 4.4.1.2 Obtención de valores de resistencia interna

Es una convención aceptada el hecho de que en una pila de combustible, las resistencias óhmicas electrónicas son menos importantes que las resistencias óhmicas de tipo iónico (principalmente la debida al paso de los iones  $H^+$  a través de la membrana,  $R_{mem}$ , y a través de la capa catalítica hasta alcanzar los centros activos,  $R_H^+$ ). La suma de la resistencia electrónica total y la iónica correspondiente a la membrana puede medirse a partir de la impedancia a frecuencia suficientemente alta [38, 69], que se denotará en lo sucesivo como  $R_{HF}$ . En esta tesis se ha utilizado una medida de resistencia interna a 1 kHz,  $R_{1kHz}$ , representada en las gráficas con curvas de polarización del apartado 3.3., que debería coincidir con  $R_{HF}$ . La resistencia debida al paso de los iones a través de la capa catalítica anódica es comúnmente despreciada, debido a que la cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno es muy rápida, lo que conlleva que el grueso de la reacción ocurra en las proximidades de la membrana, por lo que el camino medio a recorrer por los iones  $H^+$  es muy reducido. Por el mismo motivo se desprecian las pérdidas por sobrepotencial anódico [38].

La  $R_{mem}$  correspondiente a la membrana de Nafion® 117 en las condiciones de operación ensayadas es de 198 mOHM·cm<sup>2</sup>, Tabla 3.19. Los valores reportados en la literatura para la resistencia óhmica electrónica total oscilan entre 30 y 50 mOhm·cm<sup>2</sup>. La suma, alrededor de 250 mOHM·cm<sup>2</sup>, debería coincidir con el valor medido de  $R_{1kHz}$  sin embargo, éste oscila entre 450 y 750 mOHM·cm<sup>2</sup> en la mayoría de los casos. El valor medido para un electrodo comercial se situó alrededor de 400 mOhm·cm<sup>2</sup>. Como consecuencia, no es posible afirmar la igualdad  $R_{1kHz} = R_{HF}$ , debido a alguno o la combinación de estos efectos: (i) la membrana no se encuentra perfectamente hidratada. Aunque este caso se dio de modo transitorio en alguna ocasión al variar el régimen de alimentación de gases, apartado 3.3.3.1, no se observaron variaciones apreciables de su valor durante el rango de demandas de corriente experimentado. (ii)  $R_{1kHz}$  contiene resistencias asociadas a  $R_H^+$  y/o a procesos difusivos de oxígeno. Esta última hipótesis es la más probable, y se analiza a la luz del modelo descrito a continuación.

Con objeto de obtener estimaciones de las resistencias involucradas y con ello obtener un conocimiento más profundo de los mecanismos limitantes de los electrodos preparados mediante electrodeposición, a continuación se describen brevemente dos modelos teóricos

conocidos, a partir de los cuales se obtendrá información sobre las resistencias internas a partir de las curvas de polarización.

### **Modelo sin influencia de la difusión de oxígeno**

De acuerdo al modelo para el cálculo del grado de utilización de un electrodo sin limitación por difusión publicado por Neyerlin y colaboradores [59], si se desprecia la contribución a las pérdidas totales generadas en el ánodo, la curva de polarización, para una situación en la que no existe limitación por difusión de oxígeno, puede expresarse como [59]:

$$E = E_{rev} - b \log\left(\frac{i}{10 \cdot A_{Pt} \cdot L_{Pt} \cdot i_0}\right) - i \cdot R_{HF} - i \cdot R_{H+} \quad (4.21)$$

Donde  $E_{rev}$  representa el potencial termodinámico correspondiente a la RRO ( $\approx 1,20$  V a  $70^\circ\text{C}$ ),  $A_{Pt}$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}_{Pt}^{-1}$ ) es el área de electrocatalizador electroquímicamente activa,  $L_{Pt}$  ( $\text{mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) es la carga de catalizador e  $i_0$ , ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) es la corriente de intercambio para la reacción RRO sobre el electrocatalizador, que depende de la temperatura y la presión parcial de oxígeno.

Si se define  $R_{sheet}$  de la siguiente forma:

$$R_{sheet} = \frac{l}{K_{H+} \cdot \frac{e_i}{t}} \quad (4.22)$$

Donde  $K_{H+}$  ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) es la conductividad del Nafion®,  $e_i$  es el porcentaje volumétrico de Nafion® en la capa catalítica y  $t$  es la tortuosidad. Para nuestro caso, y considerando  $K_{H+} = 0,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , Tabla 3.19,  $e_i = 0,2$  y  $\tau = 10$  [70] resulta  $R_{sheet} \approx 250 \text{ mOhm} \cdot \text{cm}^2$ . Un parámetro derivado,  $R_{sheet}/b$ , si se considera  $b = 70 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  para los electrodos de Pt y  $b = 60 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  para los electrodos de Pt-Co, toma valores de  $1/270$  y  $1/240 \text{ mA}^{-1} \cdot \text{cm}^2$  respectivamente. En el caso del electrodo comercial ensayado (E-TEK  $0,25 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) con  $L = 13 \text{ } \mu\text{m}$ , apartado 3.2.3.1,  $R_{sheet} = 650 \text{ mOhm} \cdot \text{cm}^2$  y  $R_{sheet}/b = 1/108 \text{ mA}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ .

Neyerlin desarrolla un modelo basado en la conservación de carga a través de la capa catalítica que proporciona, una vez resuelto, una expresión para la caída de voltaje debida a la resistencia iónica en la capa catalítica:

$$i \cdot R_{H+} = b \log\left(\frac{q \cdot (1 + \tan^2 q)}{\tan q}\right) \quad (4.23)$$

El proceso matemático de solución necesita de un parámetro adimensional  $q$  que cumple la ecuación siguiente;

$$q \cdot \tan q - \ln(10) \cdot \frac{i \cdot R_{sheet}}{b} = 0 \quad (4.24)$$

Para  $0 < q < p/2$ . La determinación del valor de  $R_{H+}$  no es, por lo tanto, inmediata. Requiere de un proceso iterativo para la solución del sistema formado por las ecuaciones (4.23) y (4.24) de incógnitas  $R_{H+}$  y  $q$ . El parámetro  $q$  es creciente con  $i \cdot R_{sheet}/b$ , de forma que valores bajos de  $q$  están asociados a bajas demandas de corriente en las que la caída de voltaje por el transporte de protones en la capa catalítica es muy inferior a la que ocurre por activación, mientras que valores altos indican la situación contraria.

En la Figura 4.14 se representa el valor de  $R_{H+}$  referido al valor  $R_{sheet}$ . Se observa que el valor de la resistencia protónica disminuye con la intensidad demandada, con un mínimo  $R_{H+} = 1/3 R_{sheet}$  que se da a bajas densidades de corriente. Este valor mínimo coincide con el obtenido a partir de los modelos de transmisión para la capa catalítica, que consideran la resistencia iónica de la capa catalítica constante [71,72]. Según este tratamiento, los modelos de transmisión sobreestimarían la resistencia iónica de la capa catalítica para valores de  $i \cdot R_{sheet}/b > 0,1$ . A pesar de que el valor de la resistencia asociada a la capa catalítica decrece, la caída de voltaje debida a la misma,  $i \cdot R_{H+}$ , aumenta con la intensidad. La razón de lo anterior es que al aumentar la demanda de corriente el modelo predice un desplazamiento de la reacción de RRO hacia la zona cercana a la membrana, por lo que el recorrido medio que deben llevar a cabo los protones es menor, y por lo tanto, la resistencia disminuye. Por el contrario, la disminución de  $R_{H+}$  no compensa el aumento de la intensidad hasta intensidades muy elevadas (no mostrado).

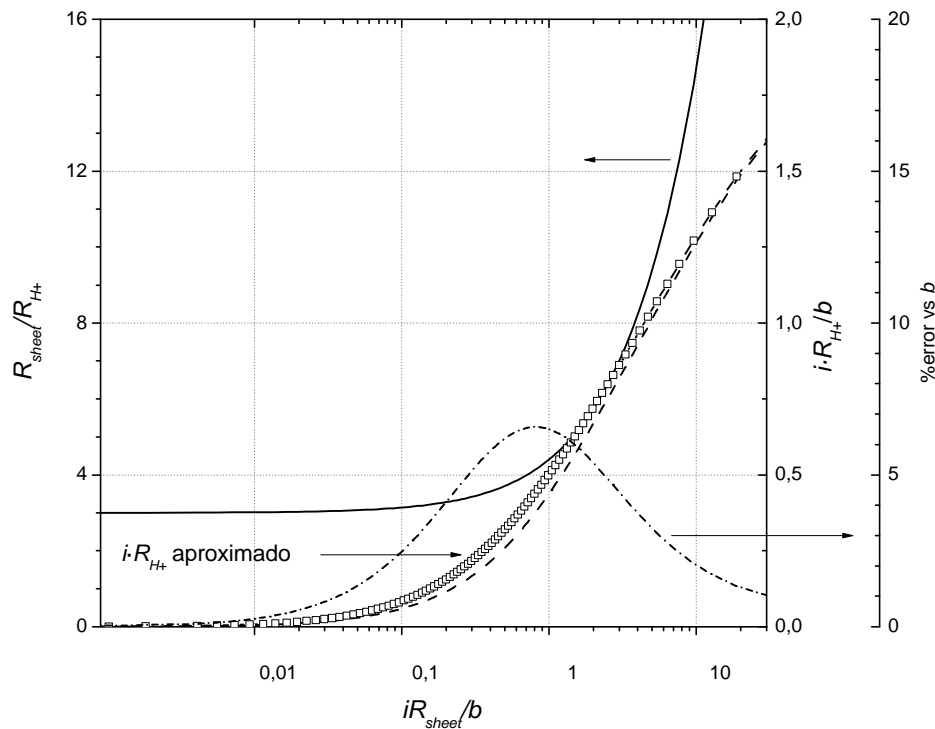


Figura 4.14. Representación adimensional frente al parámetro  $iR_{sheet}/b$  de: la resistencia iónica de la capa catalítica  $R_{H+}$  (línea continua), caída de voltaje debido a la misma, ecuación ( 4.23), (línea discontinua),  $iR_{H+}$ , caída aproximada calculada en esta tesis, ecuación ( 4.25), (cuadrados vacíos) y error cometido al usar esta expresión (línea punteada).

Este procedimiento puede ser simplificado de forma sencilla a través de una aproximación matemática que se propone en esta tesis: la ecuación ( 4.23) puede asimilarse, tras la sustitución de la ecuación ( 4.24) y de acuerdo al desarrollo en serie de Taylor de primer orden para valores pequeños de  $q$  de la función  $\tan q$  ( $\tan q \approx q$ ), a la expresión

$$iR_{H+} = b \log(1 + 2,303 \frac{iR_{sheet}}{b}) \quad (4.25)$$

El parámetro  $q$  es creciente con  $iR_{sheet}$ , de acuerdo a la ecuación ( 4.24), por lo que un valor pequeño de  $q$  equivale a bajas demandas de corriente. La expresión aproximada ( 4.25) resulta ser, simultáneamente, una excelente aproximación para valores mayores de  $q$ , dado que para valores cercanos a  $p/2$ ,  $\tan q \gg q$ , y la expresión equivalente para  $q \approx p/2$  a la ecuación ( 4.25), no desarrollada pero de inmediata deducción, tiende al mismo límite que la expresión ( 4.25) para  $q \rightarrow p/2$ . Esto se observa en la Figura 4.14, donde la expresión ( 4.25) (cuadrados vacíos) se ajusta notablemente para valores altos y bajos de  $iR_{sheet}/b$  a la curva obtenida de la ecuación ( 4.23) (curva punteada). La aproximación ( 4.25) introduce un error respecto de la ecuación ( 4.23) dependiente de la intensidad demandada, con un máximo para

$iR_{\text{sheet}}/b \approx 1$ . El error máximo es de un 7% de la pendiente de Tafel, según muestra la curva correspondiente (punteada) en la figura.

De esta forma, y a partir de datos experimentales o fácilmente calculables, puede estimarse la pérdida de voltaje debido a la resistencia iónica en la capa catalítica con un mínimo error respecto del modelo original.

De la Figura 4.14 se desprende que la caída de voltaje asociada a la resistencia iónica de la capa catalítica para  $iR_{\text{sheet}}/b \approx 1$  (aproximadamente  $250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) es de unos 35 mV, mientras que para alcanzar caídas del orden de la pendiente de Tafel es necesario demandar alrededor de  $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

La Figura 4.15 muestra la aplicación de lo anterior a dos de los electrodos descritos en la Tabla 4.5, Pt100CV 0,05 V y PtCo500P -0,8V. Se representa el voltaje experimental (cuadrados vacíos) y el voltaje experimental corregido por  $R_{1\text{kHz}}$  (cuadrados llenos). Si se considera el valor de  $R_{\text{HF}} = 198+50 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$  como suma de las resistencia iónica de la membrana y de la electrónica de contacto, el voltaje corregido se representa por la línea discontinua. Este voltaje corregido no alcanza el voltaje corregido por  $R_{1\text{kHz}}$ , como se mencionó al comienzo de este apartado. Sin embargo, aplicando la expresión simplificada ( 4.25) se obtiene una curva (punteada) que se ajusta de forma notable a la curva corregida por  $R_{1\text{kHz}}$ . Si se tiene en cuenta el error cometido en la aproximación, Figura 4.14, ambas curvas coincidirían hasta densidades de corriente de alrededor de  $150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . De este hecho puede deducirse que  $R_{1\text{kHz}}$  describe la suma de  $R_{\text{HF}} + R_{\text{H}}^+$  hasta densidades de corriente del orden de  $1$ . Como se describió anteriormente y confirma la figura, para densidades de corriente del orden de  $1$  o superiores, los efectos de la difusión de oxígeno desvían el comportamiento del voltaje corregido del descrito por la ecuación de Tafel (línea continua), dejando de ser despreciables a partir de valores de intensidad de corriente bajos, de alrededor de  $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , lo que sugiere un transporte de oxígeno impedido en la capa catalítica de los electrodos electrodepositados.

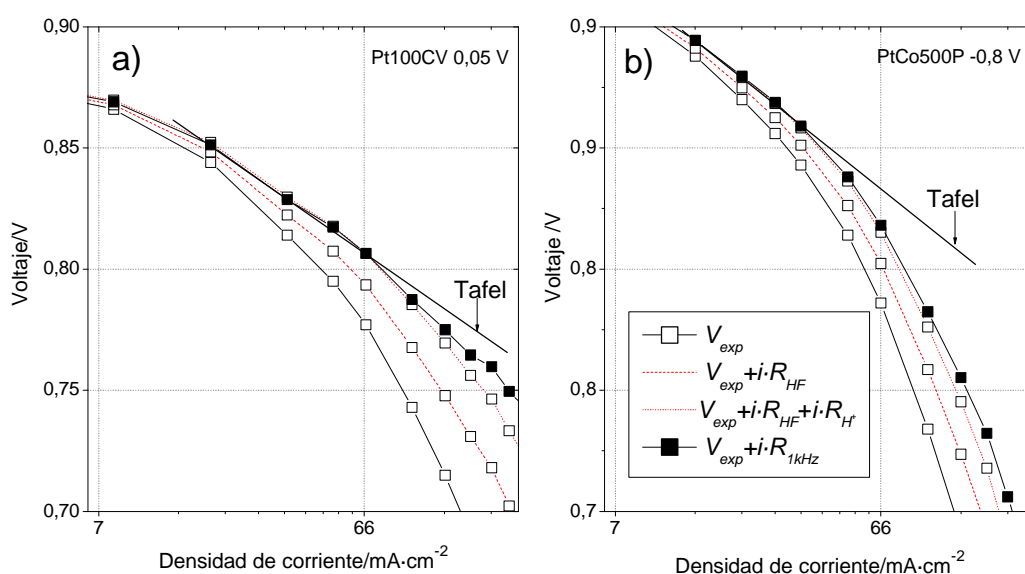


Figura 4.15. Representación logarítmica de la curva de polarización para (a) electrodo Pt100CV 0,05 V y (b) PtCo500P -0,8V (Tabla 4.5). Se representan: voltaje experimental,  $V_{exp}$ , voltaje experimental corregido por  $R_{1kHz}$ ,  $V_{exp} + i \cdot R_{1kHz}$  y los voltajes calculados: voltaje experimental corregido por la resistencia de alta frecuencia (resistencia de la membrana más la resistencia electrónica de contacto),  $V_{exp} + i \cdot R_{HF}$ , y con la resistencia iónica de la capa catalítica simplificada, ecuación (4.25),  $V_{exp} + i \cdot R_{HF} + i \cdot R_{H+}$ . Se muestra la evolución predicha por la ecuación de Tafel como línea continua.

De la figura anterior se obtiene que los efectos de difusión de oxígeno no son despreciables a partir de densidades de corriente relativamente bajas.

A partir del modelo de Eikerling puede obtenerse información adicional sobre el comportamiento de la capa catalítica durante la operación, como se describe a continuación.

#### 4.4.2 Análisis de distintos parámetros en el comportamiento de los electrodos

Los electrodos electrodepositados mostraron distinto comportamiento en pruebas de operación en monoceldas frente a los registrados para electrodos comerciales. Los principales motivos de esta diferencia son las distintas estructuras y composiciones de la capa catalítica y de la zona final del medio difusor de gases, ya descritas en los apartados anteriores, apartado 3.2.3. En el caso de electrodos con aleación Pt-Co, una distinta cinética de la reacción de reducción de oxígeno también puede provocar diferencias apreciables frente a electrodos con Pt. Por lo anterior, distintos parámetros de preparación de los electrodos pueden tener una influencia importante en el rendimiento de los mismo, mientras que distintas condiciones de operación pueden afectar de forma diferente a los electrodos electrodepositados. En los subapartados

siguientes se describe el comportamiento esperado de una capa catalítica electrodepositada y se discute la influencia de parámetros de preparación y operación observada en los ensayos en monocelda.

#### **4.4.2.1 Fundamentos para el análisis: comportamiento de la capa catalítica durante la operación**

La particular estructura de la capa catalítica de los electrodos electrodepositados, de reducido espesor y cercano a la membrana, presenta una distribución no homogénea del catalizador, con un elevado gradiente de concentración del mismo en un reducido espesor. En este apartado se trata de describir el funcionamiento en distintas condiciones de operación de una capa catalítica de estas características, basado en un modelo clásico del funcionamiento de la capa catalítica de un electrodo catódico en una pila PEMFC [60]. Se persigue proporcionar una base para el análisis de la influencia de los distintos parámetros de preparación y operación que se estudian en los apartados siguientes.

#### **Discusión en base al modelo de Eikerling y Kornyshev para un cátodo PEMFC**

De acuerdo al modelo desarrollado por Eikerling y Kornyshev [60] para la capa catalítica de un cátodo de una pila PEMFC, que incluye el modelado del transporte de oxígeno a través de la capa catalítica mediante la ecuación de Stefan-Maxwell, los electrodos que cumplen que  $I \sim b/R_{sheet}$  o  $I \gg b/R_{sheet}$ , donde  $I$ ,  $b$ ,  $R_{sheet}$  conservan el significado del subapartado anterior, experimentan una variación mayor de la velocidad de reacción a lo largo de la capa catalítica a medida que la demanda de corriente aumenta, de forma que la velocidad de reacción es mayor en las proximidades de la capa difusora de gases y disminuye a medida que nos acercamos a la membrana. Esto es consecuencia de que casi todo el oxígeno reacciona en las primeras capas de la capa catalítica debido al elevado sobrepotencial. Lo anterior implica que los protones son obligados a atravesar una gran porción de la capa catalítica sin reaccionar, por lo que las pérdidas óhmicas por resistencia iónica son importantes.

En el caso de los electrodos electrodepositados estudiados,  $b/iR_{sheet} \approx I$  ( $I \approx 130 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  y  $b/iR_{sheet} \approx 108 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , ver descripción de parámetros de las ecuaciones ( 4.20) y ( 4.22)), por lo que el comportamiento de los electrodos es intermedio entre los electrodos en los que la limitación por difusión no es significativa,  $I \gg b/R_{sheet}$  y en los que la limitación por resistencia iónica de la capa catalítica no es significativa,  $I \ll b/R_{sheet}$ . A partir de lo anterior, para densidades de corriente  $i \gg I$ , la expresión aproximada de una curva de polarización viene dada, desarrollada en el modelo de Eikerling y Kornyshev,[60], por:

$$V \approx cte - 2b \ln\left(\frac{i}{I}\right) - iR_{sheet} - iR_{HF} \quad (4.26)$$



Donde se asume una conductividad electrónica de la capa catalítica muy elevada. La interpretación de dicha fórmula revela la presencia de un rango de demandas de corriente ( $i \approx I$ ) en el cual el término dominante presenta una pendiente de Tafel doble, como parece ocurrir en la Figura 4.15, mientras que para demandas de corriente superiores ( $i \gg I$ ), el término dominante es una contribución lineal dependiente de la resistencia de la capa iónica y de la resistencia a alta frecuencia por lo explicado en el párrafo anterior.

Dicha expresión se deriva del hecho de asumir que existe una longitud efectiva de la capa catalítica,  $L_{ef}$ , que representa el segmento de la capa catalítica activo, mientras que el resto apenas presenta velocidad de reacción. Dicha longitud efectiva es proporcional a la capacidad de transporte de oxígeno e inversamente proporcional a la densidad de corriente, es decir,

$$L_{ef} \propto \frac{I}{i}.$$

### ***Aplicación del modelo a los electrodos electrodepositados***

Los electrodos electrodepositados presentan, una vez son ensamblados en un MEA, una capa catalítica delgada próxima a la membrana. Los resultados del apartado 3.2.3 muestran que la capa catalítica de los electrodos electrodepositados presenta una estructura distinta que la de un electrodo preparado mediante otras técnicas como el pulverizado, electropulverización, etc, debido a su composición no homogénea y a la variación de la cantidad de electrocatalizador a través del perfil de la capa catalítica.

La técnica de electrodeposición facilita la formación de una capa catalítica con escasa resistencia iónica, debido a la cercanía del electrocatalizador a la membrana y al escaso grosor. Por el contrario, el recorrido medio del oxígeno hasta alcanzar los centros activos aumenta, por la misma razón, respecto de una capa catalítica homogénea.

Los electrodos electrodepositados sometidos a bajas demandas de corriente presentaron voltajes similares, y en muchos casos mayores, a los obtenidos usando electrodos comerciales. Este comportamiento es debido a que en esas condiciones, para  $i \ll I$ , la situación es la opuesta: la fracción activa de la capa catalítica se encuentra cerca de la membrana, por lo que la utilización de la capa catalítica es máxima y las pérdidas por la resistencia iónica de la capa catalítica y por difusión de oxígeno son menores. Por el contrario, para  $i \gg I$ , las respuestas ofrecidas por los electrodos fueron muy variables. Este fenómeno se entiende a la luz de lo explicado, ya que si el fenómeno de desplazamiento de la zona electroactiva de las capas catalíticas homogéneas a distintas demandas de corriente se conserva en los electrodepositados, la velocidad de reacción tiende a concentrarse en la zona opuesta del electrodeposición, donde hay muy poca cantidad de electrocatalizador, por lo que se obliga al oxígeno a penetrar en la capa catalítica una mayor profundidad hasta encontrar sitios activos suficientes. Se sigue que la estructura de capa catalítica de un electrodo electrodepositado,

que tendería a equilibrar la velocidad de reacción en ella, se revela muy dependiente de su grosor y de la cantidad de electrocatalizador en las capas más profundas de ella, que está muy influida por la penetración del electrolito, que a su vez, como se explicó en el apartado 3.2.1, depende fuertemente del tratamiento de activación del sustrato previo al electrodeposición.

En la Figura 4.16 se representan los dos modos de funcionamiento expuestos, con una zona activa coincidente con la zona de mayor concentración del catalizador a bajas demandas y la situación opuesta a altas demandas de corriente.

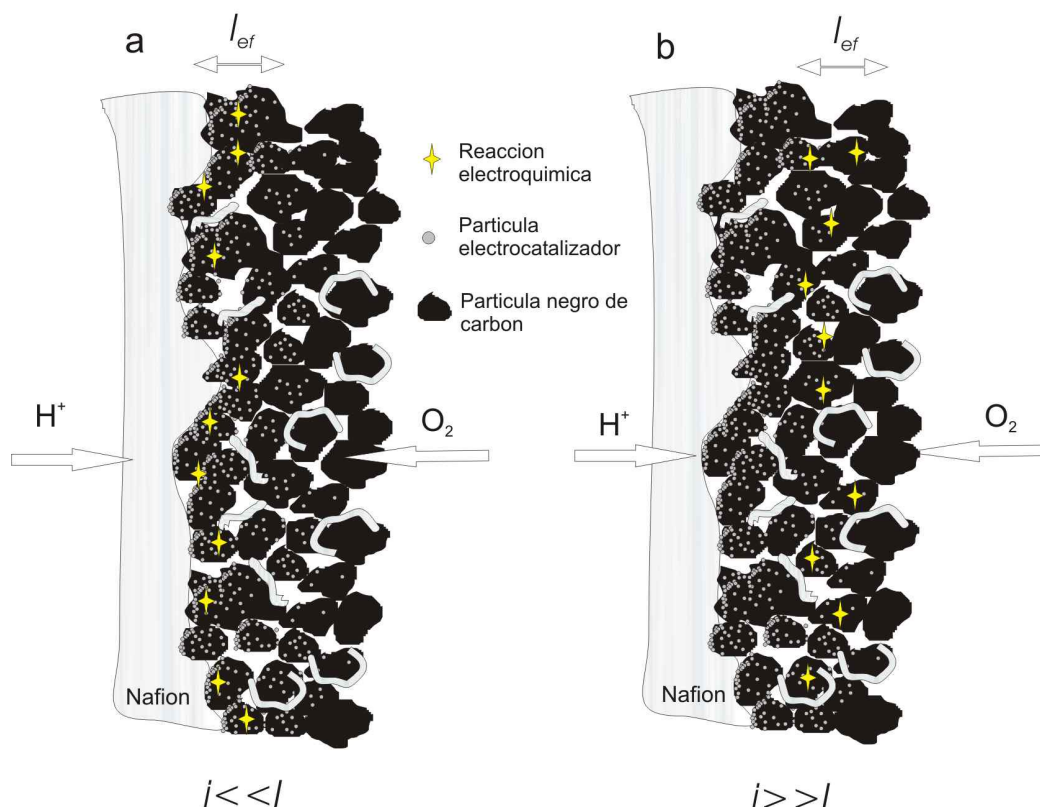


Figura 4.16. Representación del funcionamiento de la capa catalítica en un electrodo electrodepositado para (a) bajas demandas de corriente y (b) altas demandas de corriente. La mayor densidad de partículas de electrocatalizador cercanas a la membrana refleja la estructura de este tipo de electrodos. El parámetro  $I$  representa la capacidad de transporte de oxígeno de la capa catalítica, ver ecuación (4.20).

Se concluye de lo anterior que los electrodos electrodepositados presentan mejores condiciones para la operación a altos voltajes y bajas demandas de corriente, mientras que requieren de un proceso de preparación con un alto grado de control para permitir un buen funcionamiento a demandas elevadas.

El modelo de Neyerlin [59], explicado en el apartado anterior, aplicado para el cálculo de las pérdidas por resistencia iónica en la capa catalítica tiene entre sus hipótesis una concentración de oxígeno constante en todo su espesor. Del análisis de los modelos de Eikerling y Kornyshev [60] se puede afirmar que el primero representa un caso particular del segundo, cuando  $I \gg b/R_{sheet}$  o bien para situaciones en las que  $i \ll I$ , donde la limitación por difusión no es

significativa. En ambos casos el espesor activo de la capa catalítica se desplaza hacia la membrana. Esta es la razón por la que el modelo de Neyerlin no recoge las pérdidas por difusión, que aparecen como significativas a densidades de corriente no demasiado elevadas.

#### 4.4.2.2 Acondicionamiento del sustrato

La importancia de una correcta preparación del sustrato antes del proceso de electrodeposición, encaminada a aumentar la penetración del electrolito y por lo tanto el área de contacto de éste, ha sido puesta de manifiesto en el apartado 4.4.1. Las características propias del electrodeposición hacen que sea necesaria una elevada área electroquímicamente activa para evitar la aglomeración del electrodeposición sobre algunos pocos sitios activos, lo que reduciría el área disponible del electrocatalizador una vez depositado. Este efecto se observó sobre los sustratos comerciales sin adición de capa microporosa adicional, apartado 3.2.1, por lo que se decidió añadir dicha capa. La adición de ésta aumenta el área electroactiva de forma considerable, Figura 3.42, aunque sigue habiendo aglomerados tras pocos ciclos/pulsos de depósito. El proceso de activación mediante procesos químicos o electroquímicos eleva un orden de magnitud el área disponible, Figura 3.59.c.

El acondicionamiento del sustrato tiene por tanto gran influencia en la curva de polarización obtenida, como se refleja en la Figura 3.82. El electrodo preparado sobre un sustrato sin activar tiene peores prestaciones, como se refleja en los menores valores de voltaje a lo largo de todo el rango de demandas de corriente, a la vez que un mayor valor de la pendiente de Tafel. La Tabla 4.6 recoge los valores de área de Pt y los valores de las pendientes de Tafel de los electrodos de la mencionada figura. Los electrodos sometidos a activación química y electroquímica reflejaron las menores pendientes de Tafel, lo que refleja su mejor comportamiento.

Tabla 4.6. Para los electrodos ensayados en la figura 3.49, área de Pt referida al área geométrica,  $A_{Pt}$ , y pendientes de Tafel calculadas según los criterios dados en 4.2.1.

Activación	$A_{Pt}/\text{cm}^2_{Pt}\cdot\text{cm}^{-2}$	$b/\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$
No activado	0,01	87
electroquímica.	0,76	66
química	5,40	61

Una posible explicación para el comportamiento de electrodos sin activar se da en la Figura 4.17. La estructura del electrodeposición aquí es similar a una película superficial, lo que dificulta la llegada de los protones a los puntos de contacto con el oxígeno, provocando una alta resistencia iónica y por difusión de  $\text{O}_2$ . Ello, a su vez, conllevaría una reducción del rango de voltajes en el que el régimen cinético es predominante, Figura 4.16. La pendiente de Tafel medida sería, por lo tanto, no válida como representativa de la reducción de oxígeno debido al proceso paralelo limitante.

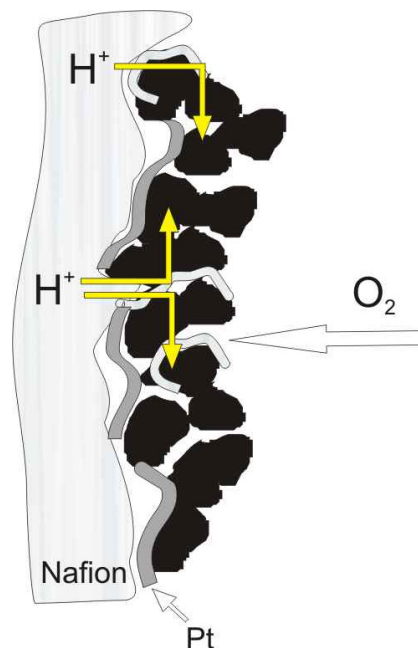


Figura 4.17. Esquema del funcionamiento de un electrodo con la capa catalítica depositada en forma de película. Los protones acceden únicamente por los puntos de contacto indicados, originando un mayor recorrido medio y por lo tanto una mayor resistencia iónica de la capa catalítica.

El mejor comportamiento a altas demandas de corriente del electrodo activado químicamente se explica por la mayor profundidad alcanzada por este tipo de activación. A mayor profundidad alcanzada por el electrodeposición, mayor cantidad de electrocatalizador en profundidad, lo que según se ha explicado en el apartado anterior, Figura 4.16, favorece una utilización del catalizador más homogénea. Por el contrario, se alcanzaron mayores voltajes en el electrodo activado electroquímicamente a bajas demandas debido al efecto opuesto, es decir, a la menor profundidad alcanzada por la activación y por lo tanto menor espesor de la capa catalítica. Estas condiciones favorecen, como se ha discutido previamente, la respuesta a bajas demandas, Figura 4.16.

#### 4.4.2.3 Modalidad de electrodeposición

Las propiedades morfológicas de los electrodos son dependientes del método de electrodeposición ensayado, barrido de potencial o pulsos de potencial, como se muestra en el apartado 3.2.3. El electrodeposición mediante barrido de potencial favorece la formación de aglomerados de partículas de unos 10 nm de tamaño, Figura 3.58, mientras que el electrodeposición por pulsos parece favorecer una mejor dispersión de las partículas de electrocatalizador sobre la superficie del electrodo, Figura 3.53. Puede decirse que la estructura de la capa catalítica de los electrodos preparados mediante barrido de potencial es más parecida a la de la Figura 4.17. Esta morfología da lugar a mayores pendientes de Tafel, Figura 3.74. De la tabla Tabla 3.24 se sigue que los electrodos preparados por pulsos mostraron áreas de Pt expuestas comparables a las obtenidas mediante barridos de potencial,

a pesar de contener, como promedio, una carga de Pt un orden de magnitud inferior. Este resultado concuerda con las morfologías observadas por SEM y TEM recién comentadas.

Para el codepósito de Pt y Co, se observan importantes diferencias en la composición de los electrodos. De los resultados de DRX, apartado 3.2.3.3, y de los obtenidos mediante XPS, apartado 3.2.3.2, se desprende que existe un gradiente de concentración de Pt y Co a lo largo del espesor de la capa catalítica. El grado de aleación parece ser variable, si se asimila al desplazamiento que sufrieron los picos asociados al Pt hacia mayores ángulos de difracción, Figura 3.62, y menor en el electrodeposición por pulsos. Ello puede ser debido a que las condiciones durante el electrodeposición por pulsos son estacionarias y no favorece el mecanismo de aleación. Por su parte, el barrido de potencial somete a condiciones cambiantes de potencial a la interfaz sustrato-electrolito, que pueden favorecer los procesos de transporte y reacción previos a la formación de la aleación.

A continuación se analiza la influencia en el rendimiento de los electrodos electrodepositados de los parámetros experimentales seleccionados en cada método de depósito: número de pulsos y potencial de depósito en el caso de pulsos de potencial y por otro lado del número de ciclos y límites de barrido para el barrido de potencial. El análisis se basará en las curvas de polarización contenidas en los apartados 3.3.1 y 3.3.2.

### ***Barrido de potencial***

La influencia del número de ciclos y de los límites de barrido en el rendimiento de los electrodos electrodepositados se analiza a continuación, a partir de las curvas de polarización del apartado 3.3.1.

#### ***Influencia del número de ciclos***

La influencia del número de ciclos puede estudiarse a partir de la Figura 3.72. El electrodo preparado con 200 ciclos (Pt200CV 0,05 V) muestra mayores voltajes a pequeñas demandas de corriente, aproximadamente hasta  $150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , que el electrodo preparado con 100 ciclos (Pt100CV 0,05V). A mayores demandas se da la situación inversa. Ambos ofrecen un mejor comportamiento (mayores voltajes) que el electrodo comercial en todo el rango de densidades de corriente, salvo a demandas muy bajas, de 0 a  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Una explicación de este resultado, basada en los razonamientos expuestos en el apartado 4.4.2.1, es que los electrodos preparados mediante barrido de potencial tienden, a partir de cierto número de ciclos, a presentar una capa catalítica similar a la mostrada en la Figura 4.17, en la que la mayor masa de electrocatalizador se encuentra aglomerada en la zona cercana a la membrana, bloqueando parcialmente el acceso de los protones y el oxígeno a los sitios activos (de interfase triple). Este resultado concuerda con las imágenes de SEM de partículas de negro de carbón recubiertas por películas conformantes, Figura 3.53, y de aglomerados de

nanopartículas de unos 10 nm revelados por TEM, Figura 3.58. Esta estructura, como se explicó en el apartado 4.4.2.1, ofrece una buena respuesta a bajas densidades de corriente, por la alta concentración de electrocatalizador cercano a la membrana y el efecto poco importante de la resistencia iónica de la capa catalítica y la difusión de oxígeno. A altas demandas, la situación es la inversa, por lo que el electrodo Pt100CV 0,05V, de menor número de pulsos ( $0,12 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) ofrece una mejora notable del voltaje frente a Pt200CV 0,05V, ( $0,21 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) a pesar contener menor cantidad de Pt. El hecho de que las resistencias medidas a 1 kHz,  $R_{1\text{kHz}}$ , sean similares entre sí parece indicar que el principal mecanismo limitante de electrodos preparados mediante barrido de potencial con un número de ciclos excesivo es la resistencia por difusión de oxígeno, incluso a bajas demandas de corriente, ya que esta resistencia de difusión no aparece reflejada en  $R_{1\text{kHz}}$ , Figura 4.15.

### ***Influencia del límite de barrido catódico***

Los límites de barrido, en especial el catódico, tienen una importancia determinante en el electrodeposición sobre los electrodos de Pt-Co, ya que determinan en gran medida la formación y, en caso de darse, la composición de la aleación, como se desprende de los resultados de XPS (apartado 3.2.3.2) y DRX (apartado 3.2.3.3). De estos apartados se obtuvo el resultado de que la formación de aleación Pt-Co tiene lugar para barridos con límite catódico de -0,5 y -0,8 V de entre los estudiados, por lo que únicamente se considerarán ambos límites en la discusión siguiente.

La influencia del límite de barrido catódico (el anódico permaneció constante en todos los experimentos e igual a 0,9 V) puede estudiarse en la Figura 3.73.a, en la que se representan las curvas de polarización para un electrodo preparado con un límite catódico de -0,5V, PtCo100CV -0,5V, frente a otro preparado utilizando -0,8 V, PtCo100CV -0,8 V. En dicha figura, el primero de ellos mostró mayores voltajes en todo el rango de intensidades de corriente. El electrodo comercial ofreció la mejor respuesta a demandas bajas, de hasta unos  $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Como dato diferencial más significativo, las condiciones de preparación a -0,8V favorecen una menor eficiencia faradaica, por la mayor corriente de evolución de  $\text{H}_2$ . Así, comparando datos de carga eléctrica medida durante electrodeposición y cantidad de Pt medida por ICP-AES, la eficiencia faradaica asimilando toda la corriente de electrodeposición a la formación de Pt fue de PtCo100CV -0,8 V ( $0,06 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) es de alrededor de un 1%, mientras que para PtCo100CV -0,5V ( $\sim 0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) es de un 5% aproximadamente (ver 3.2.4.2). Como resultado neto, el electrodo preparado con menor sobrepotencial, PtCo100CV -0,5V, presenta una mayor cantidad de Pt. A su vez, una mayor evolución de  $\text{H}_2$  eleva el pH del electrolito adyacente a la superficie, favoreciendo el depósito de óxidos de Co que pueden quedar retenidos en la estructura de la capa catalítica, ver Figura 2.8.

Lo anterior puede explicar en gran medida el comportamiento observado: el electrodo comercial ofreció mejor una mejor respuesta que PtCo100CV -0,5V y este a su vez que PtCo100CV -0,8V, probablemente debido a sus mayores cargas de Pt: En el caso de los electrodepositados, debido a que el electrodo PtCo100CV -0,5V está favorecido por unas mejores condiciones de electrodeposición frente al límite de barrido de -0,8V. Un menor valor de  $R_{1kHz}$  en el electrodo PtCo100CV -0,5V se explica por la menor presencia de compuestos de Co oxidados atrapados durante el electrodeposición, detectados por XPS, apartado 3.2.3.2.

### ***Pulsos de potencial***

La influencia del número de pulsos y del potencial de depósito en el rendimiento de los electrodos electrodepositados se analiza a continuación, a partir de las curvas de polarización del apartado 3.3.2.

#### ***Influencia del número de pulsos***

La influencia del número de pulsos puede estudiarse a partir de la Figura 3.76. En ella se representan las curvas de polarización de electrodos preparados mediante la aplicación de 1000 y 2000 pulsos, Pt1000P -0,2 V y Pt2000P -0,2V, respectivamente. Se observa que la imposición de 2000 pulsos ofreció mejores prestaciones en todo el rango de demanda de corriente. A su vez, el electrodo comercial mostró las mejores prestaciones bajo cualquier demanda.

A partir de los resultados de la medición de cantidad de Pt para pulsos por ICP-AES, apartado 3.2.4.2 y XRF, apartado 3.2.4.2 se observa con facilidad que es necesario un elevado número de pulsos (alrededor de 2000 en el caso de depósito de Pt, como el caso más favorable) para obtener cargas de Pt del orden de  $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$  en las condiciones de preparación ensayadas en esta tesis. Este hecho hizo que los electrodos preparados mediante pulsos contuviesen bajas cargas de electrocatalizador, por lo que es de esperar un papel determinante del número de pulsos en las prestaciones de los electrodos. Las cantidades de Pt estimadas mediante integración de la corriente de electrodeposición, apartado 3.2.4.1, fueron de  $0,07 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$  para el electrodo Pt1000P -0,2 V y  $0,18 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$  para Pt2000P -0,2 V. Considerando que las eficiencias faradaicas típicas son de un 10% aproximadamente para condiciones de depósito más favorables para la evolución de  $\text{H}_2$ , apartado 3.2.4.2 las cargas de Pt de ambos electrodos quedarían entre  $0,01$  y  $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ . La explicación de una mayor cantidad de Pt en el orden *Electrodo comercial* >> *Pt2000P -0,2 V* > *Pt1000P -0,2 V* concuerda con el comportamiento relativo de estos electrodos en las curvas de polarización.

#### ***Influencia del potencial de depósito***

El potencial de depósito presenta una importancia central en la preparación de electrodos de Pt-Co por pulsos, al igual que mediante barrido de potencial, como se desprende de los resultados de XPS (apartado 3.2.3.2) y DRX (apartado 3.2.3.3). Se detectó la presencia de

aleación por DRX tras aplicar un potencial de depósito de -0,8V. Parecen necesarios, por lo tanto, potenciales de depósito muy catódicos para la formación de aleación Pt-Co, con los inconvenientes de una baja eficiencia faradaica y la posibilidad de existencia de óxidos o hidróxidos de Co atrapados en la capa catalítica, como se ha discutido para el caso de la influencia de los límites de barrido para el depósito mediante barrido de potencial (ver más arriba).

La importancia de este parámetro se conserva en el depósito de Pt, aunque disminuye si el electrodeposición se lleva a cabo a un potencial en el que no existe evolución de  $H_2$  apreciable ( $V > 0V$ ). La influencia del potencial de depósito sobre las prestaciones de electrodos con Pt electrodepositado puede estudiarse a partir de la Figura 3.76, en la que se comparan las curvas de polarización de electrodos preparados utilizando potenciales de depósito en los que la evolución de  $H_2$  se produce en distinto grado durante electrodeposición, -0,2 V (Pt500P -0,2V) y -0,5V (Pt500P -0,5V). El electrodo preparado con mayor sobrepotencial mostró un mayor voltaje salvo a partir de una demanda de unos  $130 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , estando ambos por debajo de la curva obtenida para el electrodo comercial para cualquier demanda.

Las estimaciones de la cantidad de Pt obtenidas por integración de la corriente de electrodeposición (Pt500P -0,2V:  $0,03 \text{ mg}_{Pt}\cdot\text{cm}^{-2}$ , Pt500P -0,5V:  $0,37 \text{ mg}_{Pt}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) muestran claramente, según el potencial de depósito, los distintos grados de evolución de  $H_2$  presentes durante el proceso. Se representa gráficamente en la Figura 4.18. La cantidad de Pt depositada en el electrodo Pt500P -0,5V fue, extrapolada a partir de las medidas de ICP-AES (apartado 3.2.4.2) de aproximadamente  $0,03 \text{ mg}_{Pt}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La eficiencia faradaica en las condiciones de depósito del electrodo Pt500P -0,2V es alta, de acuerdo a los experimentos de depósito sobre negro de carbón, Figura 3.7, por lo que basada en la integración de la intensidad durante el electrodeposición, la carga real de Pt presente en el electrodo debe ser ligeramente inferior a la del electrodo Pt500P -0,2V. A pesar de valores parecidos de carga de Pt, el área expuesta de Pt medida en monocelda resultó mayor en el caso del electrodo Pt500P -0,5V (65 frente a  $29 \text{ cm}^2_{Pt}$ ), Tabla 3.24. El mayor valor del área expuesta para cargas comparables de Pt puede deberse a la probable mayor dificultad del depósito de Pt en condiciones de evolución de  $H_2$  sobre el Pt previamente depositado, deducible de la Figura 3.7. Este efecto favorecería el depósito de Pt sobre el sustrato carbonoso, por lo que aumentaría la dispersión de partículas y se impediría la aglomeración de las mismas. Este efecto sería mayor a -0,5 V que a -0,2V. La razón por la que la curva de polarización del electrodo Pt500P -0,5V cae por debajo de la del electrodo Pt500P -0,2V a partir de cierta demanda de corriente es la elevada resistencia interna que se midió en el primero de ellos, cuya influencia a bajas demandas de corriente es limitada, pero no a medias y altas.



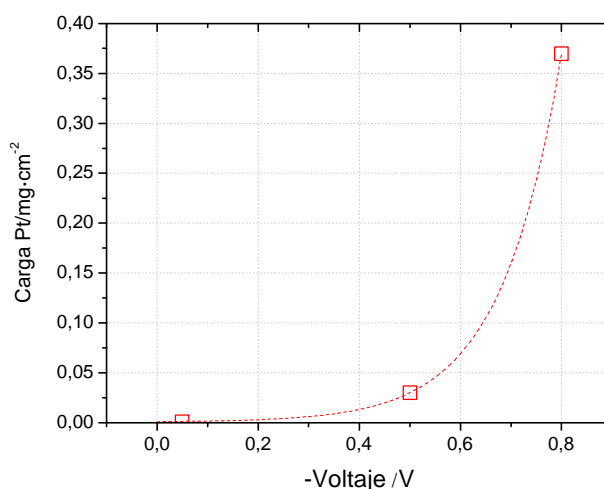


Figura 4.18. Carga de Pt estimada mediante integración de la corriente de electrodeposición frente a potencial de depósito para los electrodos de la Figura 3.76.

A partir de lo anterior puede deducirse que potenciales más catódicos de depósito para el Pt no aumentan significativamente la cantidad de Pt depositado, aunque sí mejora el área expuesta. Ambos efectos son probablemente provocados por la evolución de  $H_2$  sobre las partículas de Pt ya depositadas en los pulsos anteriores.

Desde el punto de vista de la fabricación de electrodos, debido al elevado número de pulsos necesarios para conseguir cargas de platino relevantes, apartado 3.2.4, y a la duración de cada uno de ellos (pulso + tiempo de relajación), hacen que la fabricación de un electrodo con una carga de platino de  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  mediante esta técnica requiera de más de dos horas netas. Este tiempo podría acortarse favoreciendo la convección para forzar el refresco del electrolito en la capa porosa con mayor rapidez. La fabricación de un electrodo de las mismas características por voltametría consume unos 25 minutos.

#### 4.4.2.4 Presión de trabajo en monocelda

Un resultado observado en el comportamiento de los electrodos electrodepositados es la notable mejora, superior a la que experimentan los comerciales, de sus prestaciones al elevar la presión de operación, Figura 3.79. Este comportamiento puede explicarse a la luz del apartado anterior.

Los resultados de caracterización muestran que los electrodos electrodepositados tienen una capa catalítica delgada y cercana a la membrana (apartado 3.2.3.1.), por lo que, durante su funcionamiento como cátodo, el oxígeno debe recorrer una mayor distancia que en los electrodos comerciales antes de reaccionar. Ello se traduce en que la presión de oxígeno disponible en contacto con el comienzo de la capa catalítica puede ser menor que la

correspondiente a un electrodo comercial. A bajas demandas de corriente se aprecia en la mencionada figura cómo al aumentar la presión las curvas de polarización sufren un desplazamiento vertical conservando su forma. Una subida de la presión de 1 atm respecto de la presión atmosférica aumenta levemente el valor del potencial termodinámico disponible (alrededor de 5 mV) y el valor de la corriente de intercambio, (aproximadamente un 45%, lo que conlleva una bajada de las pérdidas por sobrepotencial de alrededor de 10 mV para una pendiente de Tafel de  $70 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ) [38]. La suma de estos efectos no explica la subida observada, de 30 mV al pasar de presión atmosférica a 1 bar y de 64 mV al pasar de presión atmosférica a 2 bar, medidas en el rango de bajas corrientes de la Figura 3.79, por lo que el comportamiento observado solo puede explicarse por un aumento de la cantidad de Pt electroquímicamente activo. El efecto sobre el sobrepotencial en la cinética de Tafel de un aumento del área de Pt electroquímicamente activo es similar, matemáticamente, al de un aumento de la corriente de intercambio [38], por lo que al aumento del potencial termodinámico y el aumento de la corriente de intercambio ya calculados se debería sumar un aumento del área electroactiva de Pt un 45% aproximadamente al aumentar la presión en 1 bar para explicar los aumentos de voltaje medido. La estructura de la capa catalítica es muy compacta cerca de la membrana, por lo que es necesaria una mayor presión de  $\text{O}_2$  para garantizar una concentración estable alrededor de los sitios activos. En definitiva, hay una mejora con la presión del aprovechamiento del catalizador y del aporte de  $\text{O}_2$ .

A demandas mayores, la mejora considerable puede explicarse en base al modelo descrito en apartado 4.4.2.1 Así, debido al efecto que un aumento de presión tiene sobre el parámetro característico  $I$ , ecuación (4.20), aumenta el rango de intensidades en las cuales los electrodos electrodepositados funcionan con mayor eficiencia, Figura 4.16.a, y por lo tanto retrasan la entrada del régimen de altas densidades de corriente, Figura 4.16.b, donde lo hacen en condiciones menos favorables.

#### 4.4.2.5 Carga de platino

El contenido de platino de los electrodos se ha medido por diferentes métodos (apartado 3.2.4), de los que los resultados mediante ICP-AES y XRF son más fiables. Se obtuvieron cantidades de Pt que oscilan entre 0,009 y  $0,12 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$  dependiendo de las condiciones, siempre inferiores a las del electrodo estándar utilizado como referencia (E-TEK  $0,25 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). A pesar de poseer un bajo contenido de Pt, los electrodos mostraron prestaciones comparables al electrodo comercial en los ensayos en monocelda, en especial los preparados en las mejores condiciones seleccionadas para cada método de electrodeposición, ver Figura 3.83.

Una vez obtenidas las medidas de las áreas de Pt a partir de la desorción de hidrógeno y de la cantidad de Pt depositado para cada uno de ellos, Tabla 3.22, el trazado de las curvas de polarización específicas referidas al área de Pt y a la cantidad de Pt depositado y su

comparación con un electrodo comercial son de gran interés. Esta representación se lleva a cabo en la Figura 4.19.a y b respectivamente.

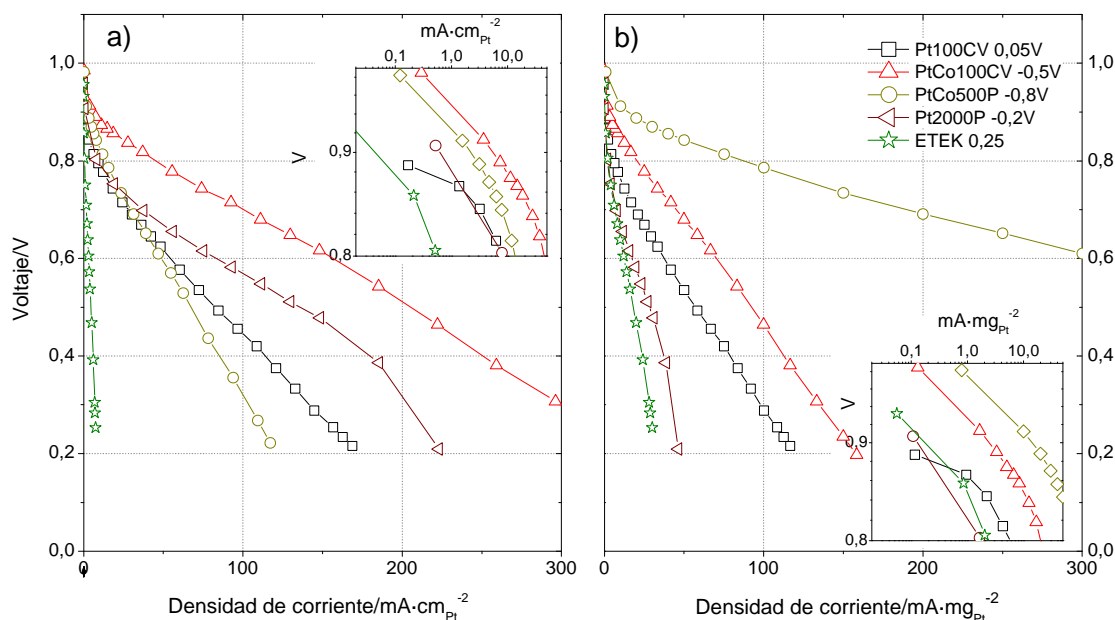


Figura 4.19. Curvas de polarización de la Figura 3.83 referidas al (a) área electroactiva de Pt medida mediante desorción de hidrógeno y (b) cantidad de Pt depositado, medido mediante ICP-AES. Inserto: representación logarítmica de las curvas de polarización a bajas demandas de corriente. Cantidad de Pt, medida por ICP-AES:  $0,12 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Pt100CV 0,05 V),  $0,06 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  (PtCo100CV -0,5 V),  $0,009 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  (PtCo500P -0,8 V),  $0,10 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Pt2000P -0,2V). Condiciones de preparación de los electrodos según la Tabla 3.22.

De las curvas de polarización referidas al área de Pt, Figura 4.19.a, se observa una notable diferencia entre los electrodos electrodepositados y el comercial tanto a bajas como altas demandas. Esto refleja los reducidos valores de área de Pt específica obtenidos para los electrodos electrodepositados (entre  $1,3$  y  $11,2 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) frente al electrodo comercial ( $47,9 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), para voltajes similares en las curvas de polarización no específicas que se observan en la Figura 3.83. De entre los electrodos electrodepositados, el mejor comportamiento corresponde a las condiciones PtCo100CV -0,5V, seguido de las condiciones Pt2000P -0,2V, ver apartado 3.2.2 para nomenclatura. Sin embargo, a bajas demandas, ver detalle, el electrodo PtCo500P -0,8V presenta mayores voltajes, lo que sugiere que los electrodos con aleación Pt-Co presente en la capa catalítica ofrecen mejores prestaciones en estas condiciones. Las condiciones de preparación de los electrodos pueden consultarse en la Tabla 3.24.

El análisis de las curvas de polarización referidas a la masa de Pt, Figura 4.19.b, revela diferencias menos acusadas entre los electrodos electrodepositados y el comercial, en especial a bajas demandas, donde los electrodos de Pt-Co vuelven a presentar un mejor

comportamiento. El electrodo PtCo500P -0,8V, debido a la pequeña cantidad de Pt depositado,  $0,009 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ , destacó sobre el resto de los electrodos.

Ambas figuras sugieren un mejor aprovechamiento del Pt contenido en la capa catalítica para los electrodos electrodepositados. La diferente estructura de la capa catalítica explica este hecho: de acuerdo a los modelos teóricos explicados en 4.4.1, la zona activa de la capa catalítica varía según la menor o mayor demanda de corriente, concentrándose en las cercanías de la capa difusora de gases a altas corrientes. El electrodo comercial ensayado posee una capa catalítica homogénea de mayor grosor que los electrodepositados, por lo que tan solo a muy bajas demandas de corriente presentará una utilización cercana al 100%. Esta es la razón de las notables diferencias observadas en la figura a altas corrientes. Además, es de esperar que el método de electrodeposición coloque una mayor cantidad de platino en lugares accesibles electroquímicamente que cualquier otro método, lo que explica que las actividades específicas másicas y por unidad de área de catalizadores electrodepositados sean mayores.

#### **4.4.3 Ensayos con electrodos electrodepositados en configuraciones alternativas**

Los electrodos preparados según configuraciones alternativas, teflonados y tipo multicapa, representan un intento en la mejora de las propiedades de la capa catalítica, en el primer caso a través de la optimización de su composición y en el segundo introduciendo nuevas estructuras para optimizar el funcionamiento de los electrodos en determinadas condiciones de funcionamiento. Como se ha mencionado en los apartados anteriores, la característica estructura de los electrodos electrodepositados, con capas catalíticas delgadas y de concentración de catalizador variable, influyen notablemente en sus propiedades para la conducción electrónica, iónica y el transporte de oxígeno.

En esta tesis se han esbozado estas vías de investigación mediante la preparación de electrodos de los dos tipos anteriores y posteriores ensayos en monocelda. Al representar un paso más de complejidad, será necesario un estudio más extenso para conseguir la optimización de los mismos.

A continuación se analizarán los resultados obtenidos en las curvas de polarización para los dos tipos. Se hará referencia a los resultados del apartado 3.3.5 principalmente.

### Electrodos teflonados

La adición de Teflón a la capa catalítica persigue un mayor control de las condiciones de hidrofobicidad del electrodo. En los ensayos realizados en esta tesis se han observado distintas consecuencias: (i) mayor dificultad para el electrodeposición del electrocatalizador sobre el sustrato, como consecuencia de un recubrimiento excesivo de las partículas de negro de carbón superficiales. Es evidente a partir de las bajas corrientes registradas en el electrodeposición mediante ambos métodos, Figura 3.70, y (ii) elevado valor de  $R_{1kHz}$ , figura Figura 3.82., como consecuencia del aumento de la resistencia iónica de la capa catalítica, al impedir un mayor número de caminos de conducción iónicos y al probable aumento de la resistencia electrónica, ya que el teflón es un material aislante. Estos resultados parecen indicar que es necesario hacer un estudio en mayor profundidad de este parámetro con objeto de alcanzar la proporción óptima de Teflón. Posiblemente ésta se inferior a la utilizada en estos ensayos (30% en peso). De esta forma, la mejora en la gestión del agua esperada no fue observada, debido a los efectos ya comentados.

### Electrodos multicapa

La estructura de estos electrodos se representa en la Figura 4.20. Con este diseño se pretende mitigar en parte el carácter heterogéneo de la capa catalítica electrodepositada, y tener una capa con funcionalidad variable y controlada en profundidad. Así, el funcionamiento ideal de este diseño sería el siguiente: El menor grosor de  $M_1$  respecto a los electrodos de capa microporosa única facilita el acceso del  $O_2$  a los centros activos del  $Pt_1$  a bajas presiones. A altas presiones, el  $O_2$  accede con mayor facilidad a la segunda capa,  $Pt_2$ . En este caso, el electrodo funciona con  $Pt_1$  reduciendo una parte del flujo de oxígeno, evitando la producción y evacuación de parte del agua en  $Pt_2$ . Por tanto, a bajas demandas de corriente se espera que  $Pt_1$  proporcione la mayor parte de la intensidad. La división de la capa catalítica en dos zonas permitiría un buen funcionamiento del electrodo a bajas demandas, como ocurre con los electrodos de estructura simple, mientras que mejoraría su comportamiento a altas demandas de corriente, ver Figura 4.16.

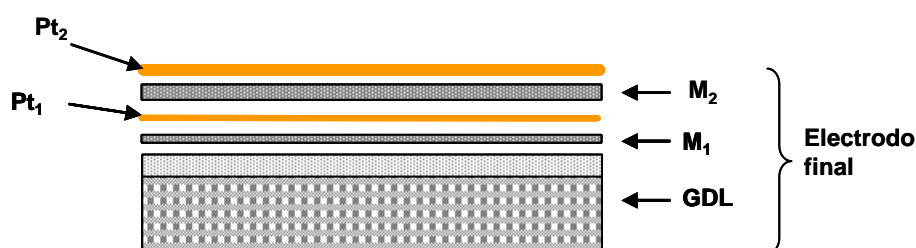


Figura 4.20. Representación de un corte transversal de un electrodo tipo multicapa, preparado a partir de una tela comercial ELAT (GDL).  $M_1$ ,  $M_2$ , capas microporosas depositadas mediante pulverización,  $Pt_1$ ,  $Pt_2$ , capa de partículas de Pt electrodepositadas.

Los inconvenientes que puede presentar esta estructura son: (i) aumento de la resistencia interna de la capa catalítica debido a dos efectos: mayor recorrido de los protones desde la membrana hasta  $Pt_1$  y pobre contacto de  $Pt_2$  con caminos de conducción iónicos (Nafion®), lo que implica zonas de  $Pt_1$  inactivas para la RRO. Esto obligaría a preparar  $M_2$  con un alto porcentaje de Nafion®, por lo que su resistencia óhmica puede verse aumentada; y (ii) el agua producida en  $Pt_2$  debe atravesar un mayor espesor para ser evacuada y puede producir encharcamiento de la capa  $Pt_1$ , bloqueando parcialmente el acceso del  $O_2$ .

Este diseño proporcionó electrodos cuyo comportamiento fue poco reproducible, poniendo de manifiesto la extrema sensibilidad a las condiciones de preparación.

## Referencias bibliográficas

- 1 Página web del Centro para la Investigación de Termoquímica Computacional, <http://www.crct.polymtl.ca/>
- 2 GASTEIGER, H.A., KOCHA, S.S., SOMPALLI, B., WAGNER, F.T., Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental* 56, 2005, pp: 9-35.
- 3 Mukerjee, S., Srinivasan, S., Soriaga, M.P. McBreen, J., Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction, *Journal of the Electrochemical Society*. 142, 1995, pp: 1409-1416.
- 4 KRÖGER, F.A. Cathodic Deposition and Characterization of Metallic or Semiconducting Binary Alloys of Compounds. *Journal of the Electrochemical Society*, 125, (12) 1979; pp 2028-2034
- 5 TAYLOR, J.R., Thermodynamic assessment of platinum group metal systems. The optimization of the binary phase diagrams. *Platinum Metals Review*, 29 (2), 1985, pp: 74-80
- 6 JACOB, K. T., ABRAHAM, K. P., RAMACHANDRAN S., Gibbs energies of formation of intermetallic phases in the systems Pt-Mg, Pt-Ca, and Pt-Ba and some applications. *Metallurgical and Material Transactions B*, 21,(3), 1990, pp:521-527.
- 7 JACOB K. T., HOQUE S. M., WASEDA Y., Solute-solute and solute-solvent interactions in transition metal alloys : Pt-Ti system, *Materials science and technology*, 16, (4), 2000, pp. 364-371.
- 8 ZOVAL, J. V. LEE, J. GORER, S., PENNER, R. M. Electrochemical preparation on platinum nanocrystallites with size selectivity on basal plane oriented graphite surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 102 ,1998, pp: 1166-1175
- 9 PLYASOVA, L.M. YU. I.MOLINA, GAVRILOV, A.N. CHEREPANOVA, S.V. CHERSTIOUK, O.V. RUDINA, N.A. SAVIONVA, E.R. TSIRLINA, G.A. Electrodeposited platinum revisited: Tuning nonoestructure vía the deposition potencial. *Electrochimica Acta* 51 ,2006, pp: 4477-4488
- 10 RODRÍGUEZ-NIETO, F.J. MORANTE-CATACORA, T. Y. CABRERA, C. R. Sequential and simultaneous electrodeposition of Pt-Ru electrocatalysts on a HOPG substrate and teh electro-oxidation of methanos in aqueous sulfuric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 571, 2004 pp: 15-26
- 11 WANG, Y.FACHINI, E.R. CRUZ, G. ZHU, Y. ISHIKAWA, Y. COLUCCI, J.A. CABRERA, C.R. Effect of surface composition of electrochemically codeposited platinum/molybdenum oxide on methanos oxidation. *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (3), 2001, pp: C222-C226
- 12 FLOATE, S. HYDE, M., COMPTON, R.G., Electrochemical and AFM studies of the electrodeposition of cobalt on glassy carbon: an analysis of the effect of ultrasound, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 523, 2002, pp:49-63
- 13 BARRERA, E., L PALOMAR M., BATINA, N., GONZÁLEZ.I., Formation Mechanisms and Characterization of Black and White Cobalt Electrodeposition onto Stainless Steel. *Journal of The Electrochemical Society*, 147, 2000, pp: 1787-1796
- 14 YOUNG, M., ROLAND, S. Cobalt: its Chemistry, Metallurgy, and Uses. Nueva York, Reinhold Publishing Corporation, 1960.
- 15 Cobalt monography. Brussels, Belgium, Centre d'information du cobalt, 1960:
- 16 MARTIN, F., LUCENA, F., ARRIBAS, S., HERNÁNDEZ, J., Química analítica cuantitativa, Madrid, Paraninfo, 1983, pp: 562-567

- 17 BERKH O., SHACHAM-DIAMAND Y., GILEADI E. Stability of the electrodeposition process for CoPt alloy formation, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38, (9), 2008, pp. 1275-1283
- 18 NEWMAN, J.S., TOBIAS, C.W., Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 109, N° 12, 1962, pp:1183-1191
- 19 MASLIY, A.I., PODDUBNY, N.P., MEDVEDEV, A.ZH., ZHEREBILOV, A.F., Modeling of the dynamics of metal deposition inside a flow-through porous electrode with low initial conductivity, *Journal of Electroanalytical. Chemistry*, 600, 2007, pp: 180-190.
- 20 BARD,, A.J., FAULKNER, L.R., *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applilcations*. John Wiley and Sons, New York, 1980.
- 21 KANGASNIEMI, K.H., CONDIT, D.A., JARVI, T.D. Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions. *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (4) ,2004, pp: E125-E132
- 22 KIM, H., SUBRAMANIAN, N.P., POPOV, B.N., Preparation of PEM Fuel Cell Electrodes Using Pulse Electrodeposition, *Journal of Power Sources*, 138, 2004, pp: 14-20.
- 23 United States Patent 6391477
- 24 ZOLFAGHARI, A., CONWAY, B.E., Electroless deposition of Pt at a Pd electrode by reaction with sorbed H in Pd/H , *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 448., 2, 2000, pp: 151-153.
- 25 FLEISHMANN M., en *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. 3, DELAHAY, P. (Editor), Interscience Publishers, Nueva York, 1963, pp:. 123.
- 26 HYDE, M. COMPTON, R., A review of the analysis of multiple nucleation with diffusion controlled growth, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 549, 2003, pp: 1-12.
- 27 ANTOINE, O., DURAND, R., In Situ Electrochemical Deposition of Pt Nanoparticles on Carbon and Inside Nafion *Electrochemical and Solid State Letters*, 4, 2001 pp: A55-A63.
- 28 MARTIN, A.J., CHAPARRO. A.M., DAZA, L., Electrochemical quartz crystal microbalance study of the electrodeposition of Co, Pt and Pt-Co alloy., *Journal of Power Sources* 169, 2007, pp: 65–70
- 29 MARTIN, A.J., CHAPARRO. A.M., DAZA, L., Estudio mediante balanza electroquímica de cristal de cuarzo del electrodepósito de Co, Pt y Pt-Co. Libro de resúmenes de CONAPPICE 06, 18-20 octubre, 2006, Madrid, España.
- 30 Electrodeposition of Alloys, AVERKIN V.A. (editor). Israel program for scientific translations. Jerusalem, 1964.
- 31 CAGNON, L. GUNDEL, A. DEVOLDER, T. MORRONE, A. CHAPPERT, C.J. SCHMIDT, E. ALLONGUE, P., Anion effect in Co/Au(111) electrodeposition: structure and magnetic behavior, *Applied Surface Science* 164 ,2000, pp: 24-28.
- 32 GRUJICIC, D. PESIC, B. Electrochemical and AFM study of cobalt nucleation mechanisms on glassy carbon from ammonium sulfate solutions *Electrochimica Acta* 49 ,2004, pp: 4719–4732.
- 33 WIART. R., Elementary steps of electrodeposition analysed by means of impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta* 35 ,1990, pp:1587-1593.
34. WAIBEL, H.-F KLEINERT, M. KIBLER, L.A.. KOLB, D.M. Initial stages of Pt deposition on Au(111) and Au(100) *Electrochimica. Acta* 47,2002, pp : 1461–1467.
- 35 ZUBIMENDI, J. L., VAZQUEZ, L., OCON, P., VARA, J.M., TRIACA, W. E., SALVAREZZA, R. C., ARVIA, A. J. Early stages of platinum electrodeposition on highly oriented pyrolytic graphite: scanning tunneling microscopy imaging and reaction pathway, *Journal of Physical Chemistry*, 97, 1993, pp: 5095-5102.



- 36 DAMJANOVIC, A., BOCKRIS, J. O'M. The Kinetics of the Electrodeposition and Dissolution of Metal Monolayers as a Function of Dislocation Density *Journal of the Electrochemical Society*, 10, 1963, pp: 1035-1044.
- 37 FLEISCHMANN, M. THIRSK, H. R. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. 3, Paul Delahay (Editor), Interscience Publishers, New York, 1963, pp:123-210
- 38 NEYERLIN, K.C., GU, W., JORNE, J., GASTEIGER, H.A., Determination of Catalyst Unique Parameters for the Oxygen Reduction Reaction in a PEMFC, *Journal of the Electrochemical Society*, 153, 10, 2006, pp: A1955-A1963
- 39 PEUCKERT, M., YONEDA, T., DALLA BETTA, R.A., BOUDART, M., Oxygen reduction on small supported platinum particles, *Journal of the Electrochemical Society*, 133, 1986, pp: 944-947.
- 40 KINOSHITA, K., Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society*, 137, 1990, pp: 845-848.
- 41 CHAPARRO, A.M., MUELLER, N., ATIENZA, C., DAZA, L., Study of electrochemical instabilities of PEMFC electrodes in aqueous solution by means of membrane inlet mass spectrometry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 591, 2006, pp: 69-73
- 42 KINOSHITA, K., *Electrochemical Oxygen Technology. The electrochemical Society Series.*, John Wiley & Sons, New York, 1992, pp: 21.
- 43 ALCAIDE, F., BRILLAS, E., CABOT, P-L., Oxygen Reduction on Uncatalyzed Carbon-PTFE Gas Diffusion Cathode in Alkaline Medium, *Journal of The Electrochemical Society*, 149, (2), 2002, pp:E64-E70!
- 44 DUONG, H.T., RIGSBY, M.A., ZHOU, W.-P., WIECKOWSKI, A., Oxygen Reduction Catalysis of the Pt<sub>3</sub>Co Alloy in Alkaline and Acidic Media Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Electrochemical Methods, *Journal of Physical Chemistry C* 111, 2007, pp:13460-13465
- 45 MUKERJEE, S., SRINIVASAN, S., SORIAGA, P., MC BREEN, J., Effect of Preparation Conditions of Pt Alloys on Their Electronic, Structural, and Electrocatalytic Activities for Oxygen Reduction - XRD, XAS, and Electrochemical Studies. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 1995, pp: 4577-4589.
- 46 DURON, R. RIVERA-NORIEGA, S., NKENG, P., POILLERAT, G., SOLORZA-FERIA, O. Kinetic study of oxygen reduction on nanoparticles of ruthenium synthesized by pyrolysis of Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 566, 2004, pp: 281-289
- 47 MARTÍN, A.J., CHAPARRO, A.M., FOLGADO, M.A., RUBIO, J., DAZA, L., Rotating disk electrode analysis of oxygen reduction at platinum particles under limiting diffusion conditions. *Electrochimica Acta* 54, 2009, pp: 2209-2217
- 48 WU, G.-W., CHAN, K.-Y. Phase behaviour of oxygen adsorbed on graphite, *Fluid Phase Equilibria* 132, 1997, pp: 21-31
- 49 DUBSKÝ, J. BERAN, S., Quantum chemical study of oxygen adsorption on graphite: II. Molecular orbital study of dissociation of molecular oxygen on graphite, *Surface Science*, 79, 1979, pp: 53-62.
- 50 H. ULBRICHT, G. MOOS, T. HERTEL, Interaction of molecular oxygen with single-wall carbon nanotube bundles and graphite, *Surface Science*. 532, 2003, pp: 852-856
- 51 Y. FERRO, A. ALLOUCHE, F. MARINELLI, C. BROSSET, Theoretical study of oxygen adsorption on boron-doped graphite, *Surface Science*, 559, 2004, pp: 158-168
- 52 H. ULBRICHT, G. MOOS, T. HERTEL, Physisorption of molecular oxygen on single-wall carbon nanotube bundles and graphite, *Physical Review B*, 66, 075404, 2002

- 53 MONTOYA, A., GIL, J. O., MONDRAGÓN, F., TRUONG, T. N., Oxygen adsorption on nitrogen containing carbon surfaces, Preprints of Symposia - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 47, 2002, pp:424-425
- 54 KIM, H., POPOV, B.N Development of Novel Method for Preparation of PEMFC Electrodes, *Electrochemical and Solid State Letters*, 4, 2004, pp: A71-A74
- 55 AYYADURAI, S.M., CHOI, Y.-S., GANESAN, P., KUMARAGURU, S.P., POPOV, B.N., Novel PEM Fuel Cell Cathodes Prepared by Pulse Deposition, *Journal of the Electrochemical Society*, 157, 2007, pp: B1063-B1072
- 56 POSEY, F. A., MOROZUMI, T. Theory of Potentiostatic and Galvanostatic Charging of the Double Layer in Porous Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 113, 1966, pp:176-184
- 57 REDDY, R. REDDY, R.G. Analytical solution for the voltage distribution in one-dimensional porous electrode subjected to cyclic voltammetric (CV) conditions, *Electrochimica. Acta* 53, 2007, pp: 575-583.
- 58 CULLITY, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*. M. Cohen (Editor), Addison-Wesley, 1978
- 59 NEYERLIN, K.C., GU, W., JORNE, J., CLARK, A., GASTEIGER, H.A., Cathode Catalyst Utilization for the ORR in a PEMFC. Analytical Model and Experimental Validation. *Journal of The Electrochemical Society*, 154, Vol 2, 2007, pp: B279-B287
- 60 EIKERLING, M., KORNYSHEV, A.A., Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 453, 1998, pp: 89-106
- 61 YOU, L., LIU, H., A parametric study of the cathode catalyst layer of PEM fuel cells using a pseudo-homogeneous model, *International Journal of Hydrogen Energy* 26, 2001, pp: 991–999
- 62 MURTHI, V.S., URIAN, R.C. MUKERJEE, S., Oxygen Reduction Kinetics in Low and Medium Temperature Acid Environment: Correlation of Water Activation and Surface Properties in Supported Pt and Pt Alloy Electrocatalysts. *Journal of Physical. Chemistry. B*, 108, 2004, pp: 11011-11020.
- 63 APPLEBY., A.J., Oxygen Reduction on Oxide-Free Platinum in 85%Orthophosphoric Acid: Temperature and Impurity Dependence , *Journal of the Electrochemical. Society*, 117, 1970, pp:328-337
- 64 PAULUS, U.A., WOKAUN, A., SCHERER, G.C.SCHMIDT, T.J.. BEHM, R.J., V. STAMENKOVIC, RADMILOVIC, V., MARKOVIC, N.M., ROSS, P.N. Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt- Ni and Pt- Co Alloy Catalysts, *Journal of Physical. Chemistry B*, 106, 2002, pp:4181-4193.
- 65 PAULUS, U.A., SCHMIDT, T.J., GASTEIGER, H.A. BEHM, R.J., Oxygen Reduction on Ru<sub>1.92</sub>Mo<sub>0.08</sub>SeO<sub>4</sub>, Ru/Carbon, and Pt/Carbon in Pure and Methanol-Containing Electrolytes, *Journal of the Electrochemical. Society*, 495, 2001, pp: 134-145
- 66 NAVESSIN, T., HOLDCROFT, S., WANG, Q., SONG, D, LIU, Z., EIKERLING, M., , HORSFALL, J., LOVELL, K.V. The role of membrane ion exchange capacity on membrane-gas diffusion electrode interfaces: a half-fuel cell electrochemical study, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 567, 2004, pp: 111–122
- 67 GATRELL, M., McDOUGAL, b., Reaction mechanisms of the O<sub>2</sub> reduction/evolution reaction, en *Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 2, John Wiley & Sons, New York, 2003, pp: 443-464
- 68 STAMENKOVIC, V. SCHMIDT, T. J., ROSS. P. N., MARKOVIC, N. M. Surface Composition Effects in Electrocatalysis: Kinetics of Oxygen Reduction on Well-Defined Pt<sub>3</sub>Ni and Pt<sub>3</sub>Co Alloy Surfaces, *Physica. Chemistry B*, 106 (46), 2002, pp 11970–11979

---

69 GUO, Q., CAYETANO, M., TSOU, T.M., DE CASTRO, E.S., WHITE, R.E., Study of Ionic conductivity profiles of the air cathode of a pemfc by AC impedance spectroscopy, *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (11), 2003, pp: A1440-1449

70 KIM S. H., PITSCH H., Reconstruction and Effective Transport Properties of the Catalyst Layer in PEM Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 ,6, 2009, pp: B673-B681

71 LEFEBVRE, M.C., MARTIN, R.B., PICKUP, P.G., Characterization of ionic conductivity profiles within proton exchange membrane fuel cell gas diffusion electrodes by impedance spectroscopy. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2 (6), 1999, pp: 259-261.

72 LI, G., PICKUP, P.G., Ionic conductivity of PEMFC electrodes. Effect of Nafion Loading. *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (11) 2003, pp: C745-C752



## 5 Conclusiones

El objeto principal de esta tesis doctoral es la determinación de condiciones óptimas de preparación de electrodos catódicos para PEMFC mediante la síntesis y deposición simultánea por electrodeposición de electrocatalizadores de Pt y Pt-Co sobre telas difusoras de gases. La validación de las condiciones se ha llevado a cabo mediante ensayos en monocelda y comparación con electrodos comerciales.

La determinación de los parámetros experimentales de electrodeposición y experimentos conducentes a una mejor comprensión de aspectos básicos del proceso de depósito de Pt y aleación Pt-Co conforman la primera parte de esta investigación. La determinación de los parámetros de electrodeposición se llevó a cabo a partir de experiencias sobre sustratos simples: Au (sustrato no carbonoso y no poroso), carbono vítreo (sustrato carbonoso no poroso) y negro de carbón (sustrato carbonoso poroso) con apoyo de técnicas electroquímicas, como la balanza electroquímica de cristal de cuarzo (BECC) y otras técnicas de caracterización como XPS, DRX, SEM y TEM. A partir de este estudio se determinaron rangos de potencial en los cuales la formación de aleación es altamente probable y se confirmó la formación de aleación Pt-Co en ciertas condiciones de electrodeposición.

En un paso siguiente, se ha estudiado la actividad catalítica de los electrodepositos de Pt y Pt-Co sobre carbono vítreo frente a la reacción de reducción de oxígeno con electrodo de disco rotatorio. Los electrodos ensayados mostraron una estructura particulada con bajo recubrimiento que hizo variar en gran medida su comportamiento frente a un electrodo continuo. Se describe un modelo sencillo para explicar el comportamiento de este tipo de electrodos bajo condiciones de limitación por difusión.

La fase determinante ha sido la preparación de electrodos catódicos con electrocatalizador de Pt y Pt-Co para su ensayo en monocelda en una pila PEMFC. La capa catalítica se depositó mediante electrodeposición sobre una capa microporosa adicionada a una capa difusora de gases comercial y sometida a un proceso de activación previo. Se han preparado electrodos con variación de: la modalidad de depósito (por barrido de potencial y pulsos de potencial), el número de ciclos/pulsos, el voltaje de depósito y la composición del baño. Los electrodos se han ensayado en monocelda con componentes comerciales.

La caracterización de los electrodos electrodepositados reveló una capa catalítica de algunos micrones con proporción variable en profundidad de Pt y en su caso de Co. La activación del sustrato previa al electrodeposición demostró ser de gran importancia para aumentar el área expuesta de Pt en los electrodos preparados. Las cargas de Pt fueron determinadas por ICP-AES y XRF. A partir de estos análisis se obtuvo que las condiciones de electrodeposición

estudiadas provocan una baja eficiencia faradaica de depósito (menor del 10%) debido principalmente a la reacción paralela de la evolución de  $H_2$ . La mayor eficiencia faradaica la mostró el depósito por pulsos, aunque requirió de un elevado número de pulsos para obtener cargas de Pt necesarias para un funcionamiento correcto del MEA. La eficiencia varía con el número de pulsos, siendo menor al principio y aumentando en los pulsos finales. Las cargas de Pt medidas para los electrodos electrodepositados fueron un orden de magnitud menor que la del electrodo comercial de referencia ( $0,25 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) en el caso de la preparación por barrido de potencial y dos órdenes menor en caso de pulsos.

Los electrodos preparados se ensamblaron en un MEA y fueron ensayados siguiendo un protocolo establecido. Estos ensayos revelaron prestaciones similares a las del electrodo comercial para ciertas condiciones de preparación, a pesar de contener cargas de Pt manifiestamente menores. No obstante, mostraron elevados valores de resistencia interna medida por impedancia a una frecuencia fija de 1 kHz (entre 450 y 800  $\text{mOhm} \cdot \text{cm}^2$ ). Estos electrodos se mostraron más sensibles que el comercial a la presión de trabajo y mostraron un óptimo de funcionamiento a 70°C. Los valores de área de Pt activa medida en monocelda indican que los electrodos electrodepositados presentan una buena utilización del electrocatalizador, superior a la de los electrodos comerciales.

De los trabajos llevados a cabo en esta investigación se pueden concluir algunos puntos:

- Del estudio básico sobre electrodeposición de Pt y Pt-Co sobre diversos sustratos se extrae que la formación de aleación Pt-Co por electrodeposición se ve favorecida por potenciales más catódicos de -0,5 V, una disolución con un agente tamponante y una elevada relación  $[\text{Co}^{+2}]/[\text{Pt}^{+4}]$  en disolución.
- Se ha confirmado la formación de aleación Pt-Co sobre distintos sustratos y particularmente sobre negro de carbón. La composición de la aleación más probable, a partir de resultados de DRX, es de  $\text{Pt}_{82}\text{Co}_{18}$ , no descartándose la formación de una mezcla Pt +  $\text{Pt}_3\text{Co}$ .
- El análisis cinético de la RRO sobre electrodos particulados de Pt sobre carbono vítreo, preparados mediante electrodeposición, reveló reacciones paralelas sobre el sustrato que llevaron a pendientes de Tafel del orden de  $150 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ . Las densidades de corriente límite por difusión alcanzadas fueron menores que la esperada para un disco continuo. Este comportamiento se explica mediante un modelo explicado en esta tesis, válido para electrodos con bajo recubrimiento, que tiene en cuenta el equilibrio adsorción/desorción y transporte de la especie reaccionante sobre sustrato no cubierto por material catalítico. Uno de los principales resultados del modelo es una

dependencia más débil de la corriente límite por difusión respecto de la velocidad de rotación que la predicha por el modelo clásico para discos continuos.

- Los electrodos electrodepositados sobre una capa difusora de gases presentaron una capa catalítica de entre 4 y 8  $\mu\text{m}$  situada en las proximidades de la disolución en algunos casos con depósitos dendríticos del electrocatalizador por la penetración irregular del electrolito en el medio poroso. El contenido de Pt decrece en profundidad, mientras que la relación Pt/Co disminuye a medida que se penetra en la misma. No se detectó Co en superficie, mientras que el análisis por XPS reveló alrededor de un 10% de Co en forma oxidada en las primeras capas del interior de la capa catalítica. El método de barrido de potencial exige un buen control del número de ciclos, pues parece favorecer la formación de aglomerados de catalizador sobre las capas más superficiales del negro de carbón. Se detectó un mayor grado de aleación mediante esta modalidad de depósito. Se ha detectado la formación de aleación  $\text{Pt}_x\text{Co}_y$  sobre estos electrodos, probablemente de composición variable en profundidad, aunque no se ha detectado un depósito preferente de  $\text{Pt}_3\text{Co}$  o  $\text{PtCo}$  en las condiciones ensayadas. Los electrodos mostraron cierto nivel de heterogeneidad lateral en la carga de Pt, en variaciones que pueden llegar hasta el 25%, probablemente debido a una gran sensibilidad de la resistencia de contacto con el colector de corriente a la preparación del montaje de electrodeposición.
- Los electrodos electrodepositados mostraron un buen comportamiento a bajas densidades de corriente en ensayos en monocelda y poca reproducibilidad a altas debido a elevados valores de resistencia interna. El comportamiento observado se ha explicado basado en la estructura de la capa catalítica y varios modelos teóricos sobre su funcionamiento. El estudio cinético reveló menores pendientes de Tafel para los electrodos con aleación Pt-Co (alrededor de  $55 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ) frente a los de Pt ( $65 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ). Los electrodos electrodepositados mostraron una superior actividad másica respecto al electrodo comercial, lo que refleja un mejor aprovechamiento del Pt.
- Puede concluirse que las mejores respuestas como cátodo de monocelda PEMFC se han obtenido para electrodos de Pt preparados por pulso a un sobrepotencial moderado, así como electrodos de Pt-Co preparados por barrido de potencial con límite catódico hasta  $-0,8 \text{ V}$ .





## Anexo A. Cálculo de la corriente eléctrica en un electrodo rotatorio de disco particulado bajo condiciones de limitación por difusión.

A continuación se describe el modelo teórico presentado en [A.1], desarrollado por el grupo de pilas de combustible de baja temperatura del CIEMAT. Este modelo se aplica en el Apartado 4.2 a los resultados de electrodos electrodepositados preparados en esta tesis.

La figura A.1 muestra esquemáticamente la superficie de un electrodo particulado en el cual se describen los dos procesos de difusión por los cuales las moléculas reactantes pueden alcanzar las partículas reactivas. Se considera una reacción electroquímica general ( $O + ze^- \rightarrow R$ ).

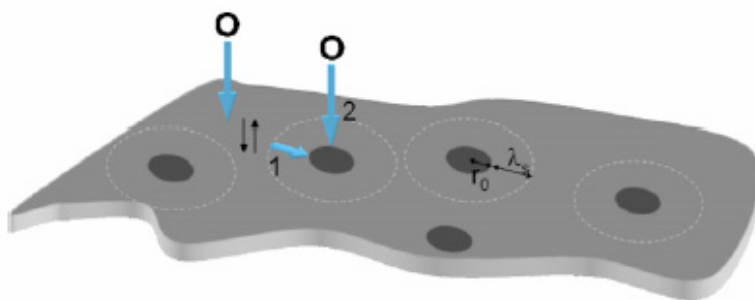


Figura A. 1. Representación de la superficie de un electrodo particulado. Se indican los dos posibles procesos de reacción que puede seguir una especie genérica O: (1) adsorción sobre la superficie no cubierta y posterior difusión hasta el borde de una partícula y (2) difusión a través del electrolito y reacción directa sobre la partícula. Se indican las distancias consideradas en el modelo  $r_0$ , radio de las partículas, y  $l_s$ , longitud de difusión superficial típica.

Las hipótesis del modelo son:

- La densidad de partículas debe ser baja, en concreto, la distancia entre ellas debe ser mayor que la longitud típica de difusión superficial de las especies reactantes. La fracción cubierta por las partículas electroactivas es  $N\pi r_0^2$ .
- Las moléculas que reaccionan en contacto con las partículas electroactivas pueden provenir (i) de un mecanismo de difusión superficial sobre las zonas inactivas y (ii) difusión a través del electrolito, que es el único mecanismo considerado en el modelo para disco continuo [A.2]. Por lo tanto, deben considerarse dos contribuciones independientes a la densidad de corriente total  $i$ :

$$i = i_e + i_s \quad (\text{A. 1})$$

Donde  $i_e$  es la densidad de corriente a través del electrolito e  $i_s$  a través de la superficie.

Se asume en lo sucesivo que ambas contribuciones son cinéticamente independientes entre sí, es decir, los reactivos adsorbidos sobre la superficie no activa no participan del mecanismo a través del electrolito y viceversa, por lo que pueden ser tratados de forma independiente. Se muestra más adelante que ambos mecanismos están relacionados, en ultimo término, por el parámetro  $C_{O,s}$  (concentración superficial del reactivo O), que está determinada por ambas contribuciones a la corriente (ecuaciones A.16, A.17 y A.18).

- El sistema se encuentra en estado estacionario y la corriente debe estar controlada por la difusión

En los apartados siguientes se deducen expresiones basadas en parámetros experimentales para cada una de las contribuciones descritas en la ecuación (A. 1).

### **A.1. Proceso de difusión superficial**

La corriente generada por la difusión superficial se debe a especies presentes en el electrolito que alcanzan la superficie no electroactiva, son adsorbidas y difunden hasta alcanzar el borde de las partículas electroactivas, ver figura A.1, proceso 1. Suponiendo el estado estacionario, se puede considerar un equilibrio de adsorción entre la concentración superficial ( $C_s$ ) y la concentración en el electrolito ( $C_{O,s}$ ) (ver lista de símbolos):

$$C_{O,s} \rightleftharpoons C_s \quad K = k_2 / k_1 \quad (\text{A. 2})$$

Donde  $k_2$  ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) y  $k_1$  ( $\text{s}^{-1}$ ) son las constantes cinéticas para la adsorción y desorción, respectivamente. La ecuación de balance de masa puede ser expresada de forma conveniente en coordenadas cilíndricas, debido a la geometría circular de las partículas y a la simetría del proceso de difusión alrededor de ellas. Si se escoge una superficie de control en forma de superficie anular concéntrica a una partícula, con un radio inferior igual al de la partícula y un radio mayor suficientemente lejos de ella, la ecuación (A. 3) expresa que en el estado estacionario, el mecanismo de adsorción-desorción controla la concentración superficial  $C_s$ , bien sea por un flujo neto a través de los límites de la superficie de control o por la presencia de una “fuente” o “sumidero” de la especie electroactiva en la superficie de control.

$$D_s \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{D_s}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} = k_1 C_s - k_2 C_{o,s} \quad (\text{A. 3})$$

Las dos condiciones de contorno aplicar bajo un régimen por control por difusión son:

La concentración superficial lejos de una partícula ( $C_s(\infty)$ , mol·cm<sup>-2</sup>) viene determinada por la concentración de equilibrio de adsorción:

$$C_s(\infty) = K C_{o,s} \quad (\text{A. 4})$$

Esta condición implica que las longitudes de difusión superficial de partículas cercanas no se superponen. Por otra parte, la concentración superficial en el borde de la partícula ( $r = r_0$ ) es nula:

$$C_s(r_0) = 0 \quad (\text{A. 5})$$

La ecuación (A. 3) tiene solución analítica con las condiciones de contorno impuestas. La solución es

$$C_s = C_{o,s} K \left( 1 - \frac{K_0 \left( \sqrt{\frac{k_1}{D_s}} r \right)}{K_0 \left( \sqrt{\frac{k_1}{D_s}} r_0 \right)} \right) \quad (\text{A. 6})$$

Donde  $K_0$  es la función de Bessel modificada de segunda especie. El factor  $(D_s/k_1)^{0.5}$  ( $= I_s$ ) es la longitud de difusión superficial característica de la especie adsorbida. Para que se cumpla la primera condición de contorno, ecuación (A. 4), la distancia mínima entre partículas debe ser mayor que dos veces la longitud de difusión superficial característica:

$$r \geq 2 I_s = 2 (D_s / k_1)^{0.5} \quad (\text{A. 7})$$

En la Figura A. 2 se han representado diversos perfiles de concentración superficial para distintos tamaños de partículas y longitudes características de difusión, calculados a partir de la (A. 6).

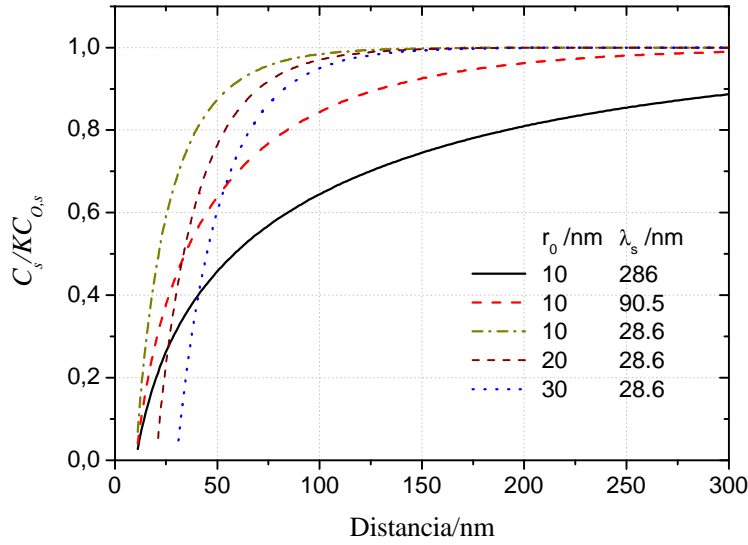


Figura A. 2. Perfiles de concentración superficial obtenidos a partir de la (A. 6), para distintos tamaños de partícula y longitudes características de difusión superficial ( $I_s = (D_s/k_1)^{0.5}$ ).

La corriente para una partícula bajo las condiciones de limitación por difusión superficial se obtiene a partir de la aplicación de la primera ley de Fick y la ley de Faraday en el borde de la partícula ( $r=r_0$ ):

$$i_{s,p} = -zF2p r_0 D_s \left( \frac{\partial C_s}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad (A. 8)$$

La sustitución de la ecuación (A. 8) en la (A. 6), seguida de una diferenciación y la multiplicación por la densidad de partículas ( $N$ ) proporciona la expresión para la corriente límite por difusión superficial  $i_{s,s}$ :

$$i_{s,s} = zFN2p r_0 D_s C_{O,s} K I_s^{-1} \frac{K_1(I_s^{-1} r_0)}{K_0(I_s^{-1} r_0)} \quad (A. 9)$$

Donde ya se ha aplicado la igualdad  $(D_s/k_1)^{0.5} = I_s$ . Esta corriente límite depende de la velocidad de rotación ( $\omega$ ) a través de  $C_{O,s}$ , la concentración en el electrolito cercana a la superficie. Ver más abajo.

La corriente total proveniente del mecanismo de difusión superficial (mecanismo 1, Figura A. 1), puede ser separado en tres términos, cada uno de ellos representando una limitación diferente: difusión superficial, transferencia electrónica y difusión a través del electrolito:

$$\frac{1}{i_s} = \frac{1}{i_{s,s}} + \frac{1}{i_{s,k}} + \frac{1}{i_{s,d}} \quad (\text{A. 10})$$

Donde  $i_{s,s}$  viene dada por la ecuación (A. 9) y representa la limitación por difusión superficial. La corriente limitada cinéticamente puede escribirse, para condiciones irreversibles, como:

$$i_{s,k} = zFN2pr_0k_0KC_{O,s} \exp\left(-\frac{(1-a)n_czF}{RT}h\right) \quad (\text{A. 11})$$

Mientras que la corriente límite por difusión en el electrolito ( $i_{s,d}$ ) viene dada por la ecuación de Levich aplicada al área no cubierta:

$$i_{s,d} = (1 - Npr_0^2)0,62zFw^{1/2}D_b^{2/3}n^{-1/6}(C_0^* - C_{O,s}) \quad (\text{A. 12})$$

Esta corriente actuaría como limitante bajo condiciones de una cinética difusión superficial rápidas. En este caso, el área no cubierta se comportarían como un área cubierta y la respuesta sería asimilable a la de un electrodo continuo.

### A.1.1. Proceso de difusión en el electrolito

La corriente generada por la difusión a través del electrolito, (mecanismo 2, Figura A. 1) se calcula de forma similar a la situación de un electrodo de disco [A.2], aunque con algunas consideraciones adicionales por tratarse de un electrodo particulado. La densidad de corriente,  $i_e$ , asociada a la difusión a través del electrolito puede expresarse como:

$$\frac{1}{i_e} = \frac{1}{i_{e,k}} + \frac{1}{i_{e,d}} \quad (\text{A. 13})$$

Donde  $i_{e,k}$  es la corriente límite por transferencia de carga (o cinéticamente limitada), que se desarrolla en la expresión:

$$i_{e,k} = zFNpr_0^2C_{O,s}k_0 \exp\left(-\frac{(1-a)n_czF}{RT}h\right) \quad (\text{A. 14})$$

Mientras que  $i_{e,d}$  es la corriente limitada por difusión obtenida a partir de la ecuación de Levich y que se aplica únicamente al área cubierta:

$$i_{e,d} = Npr_0^20,62zFw^{1/2}D_b^{2/3}n^{-1/6}(C_0^* - C_{O,s}) \quad (\text{A. 15})$$

Al contrario que en el análisis de un disco de electrodo rotatorio, la concentración en la superficie ( $C_{O,s}$ ) no es cero en un electrodo particulado bajo condiciones de limitación por difusión, por lo que este parámetro debe ser calculado para obtener las densidades de corriente recogidas en las ecuaciones (A. 9) a (A. 15). Por otra parte, la ecuación (A. 15) es aún una aproximación, debido a que el perfil de concentración en el estado estacionario frente al electrodo particulado es distinto del de un electrodo de disco continuo. Considerando que a 2000 rpm se produce una rotación completa cada 30 ms, inferior a los 200 ms necesarios para obtener un estado estacionario del perfil de concentración superficial frente a un electrodo continuo, [A.2], surge el hecho de que en el estado estacionario, el gradiente de concentración frente un electrodo particulado rotando bajo condiciones de limitación por transferencia de masa corresponde a una situación anterior al estado estacionario en un electrodo continuo. Como consecuencia, la ecuación (A. 15) puede infraestimar la corriente limitada por difusión a través del electrolito en una partícula ( $i_{e,d}$ ). La estimación del error cometido es de una dificultad notable, aunque no debería ser superior a un factor de 2,2, como se infiere de la figura 8.5.1 de la referencia [A.2], y debería disminuir su importancia a medida que las partículas disminuyen su tamaño, donde el mecanismo de difusión superficial tiene una mayor contribución a la corriente total.

La corriente total bajo condiciones de limitación por difusión viene dada por la suma de las ecuaciones (A. 9) y (A. 15):

$$i_d = i_{s,s} + i_{e,d} \quad (\text{A. 16})$$

## A.2. Cálculo de $C_{O,s}$

Previamente al cálculo de  $i_d$  es necesario conocer la concentración superficial en el electrolito de la especie O ( $C_{O,s}$ ), que se encuentra incluida en ambas expresiones para  $i_{s,s}$  (A. 9) e  $i_{e,d}$  (A. 15).

Para llevar a cabo dicho cálculo se aplica la solución estacionaria de la ecuación de convección-difusión en condiciones de electrodo rotatorio, que relaciona  $C_{O,s}$  con el gradiente de concentración superficial de  $C_O$  [2]:

$$C_O^* - C_{O,s} = \left( \frac{\partial C_O}{\partial y} \right)_{y=0} 0,8934 \left( \frac{3D_e \omega^{-3/2} n^{1/2}}{0.51} \right)^{1/3} \quad (\text{A. 17})$$

Aplicando la primera ley de Fick:

$$C_o^* - C_{o,s} = \left( \frac{i_{s,s} + i_{e,d}}{nFD_e} \right) 0,8934 \left( \frac{3D_e w^{-3/2} n^{1/2}}{0.51} \right)^{1/3} \quad (A. 18)$$

La ecuación (A. 18) asume que el gradiente de concentración en la superficie de un electrodo particulado bajo condiciones de limitación por difusión está compuesto por dos contribuciones independientes,  $i_{s,s}$  en el área no activa e  $i_{e,d}$  en el área cubierta.

Las ecuaciones (A.9, 15, 16 y 18) forman un sistema que puede ser resuelto mediante iteración, en el cual las incógnitas finales son  $C_{o,s}$  e  $i_d$ . Para llevar a cabo el proceso iterativo, el valor inicial de  $C_{o,s}$  debe ser la concentración en el seno de la disolución ( $C_o^*$ ). La convergencia se alcanza tras un número variable de iteraciones si se seleccionan valores de los parámetros dentro del rango de aplicabilidad de este modelo.

En las figuras A.3 a A.5 se muestran los valores calculados de  $i_d$  según su dependencia con la densidad de partículas ( $N$ ), Figura A. 3, porcentaje del sustrato cubierto ( $q$ ), Figura A. 5, y radio de las partículas ( $r_0$ ), Figura A. 4. En estas figuras, el 100% corresponde al valor obtenido por la ecuación de Levich aplicada al área total del electrodo ( $i_L$ ). Las gráficas muestran una dependencia cuasi lineal de la corriente de difusión según  $N$  y  $q$ , con pendiente variable según los parámetros característicos de las partículas y el sustrato ( $r_0$ ,  $I_s$ ).

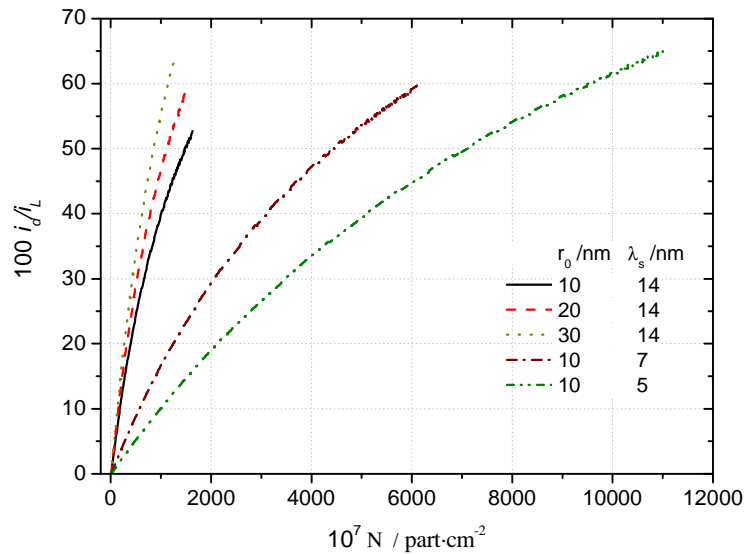


Figura A. 3. Corriente limitada por difusión para un electrodo particulado ( $i_d$ ), calculado a partir de las ecuaciones A.9, 15, 16 y 18, como porcentaje de la corriente prevista por la ecuación de Levich ( $i_L$ ), en función de la densidad de partículas ( $N$ ), tomando  $k_2 = 0,05 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $D_s = 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . El resto de parámetros se indican en la figura.

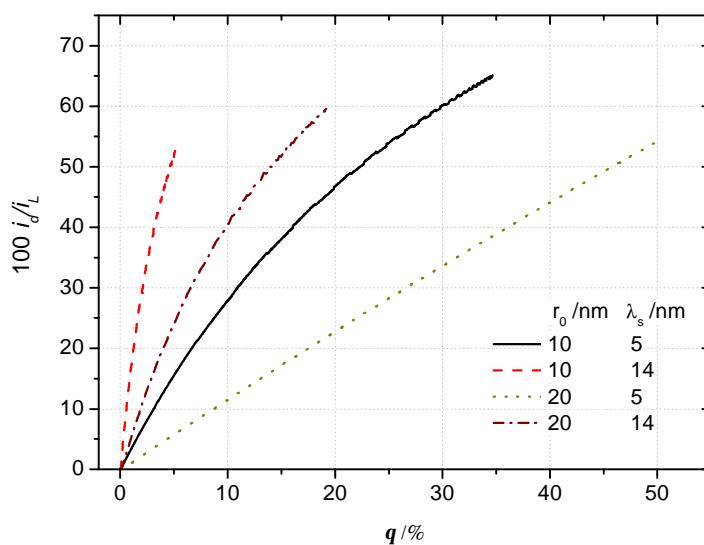


Figura A. 4. Corriente limitada por difusión para un electrodo particulado ( $i_d$ ), calculado a partir de las ecuaciones A.9, 15, 16 y 18, como porcentaje de la corriente prevista por la ecuación de Levich ( $i_L$ ), en función del porcentaje de área cubierto ( $q$ ), tomando  $k_2 = 0,05 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $D_s = 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , El resto de parámetros se indican en la figura

La dependencia con  $r_0$  se muestra en escala semilogarítmica en la Figura A. 5. Este parámetro tiene poca influencia para valores bajos ( $< 20 \text{ nm}$ ), con un incremento de la pendiente de la curva que se incrementa a medida que lo hacen  $N$  y  $I_s$ .



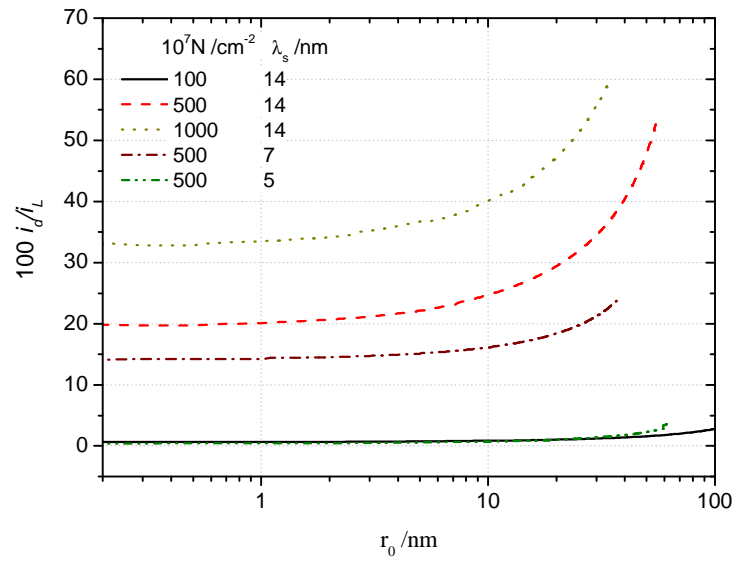


Figura A. 5. Corriente limitada por difusión para un electrodo particulado ( $i_d$ ), calculado a partir de las ecuaciones A.9, 15, 16 y 18, como porcentaje de la corriente prevista por la ecuación de Levich ( $i_L$ ), en función del radio de las partículas ( $r_0$ ), tomando  $k_2 = 0,05 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $D_s = 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . El resto de parámetros se indican en la figura.

Una de las consecuencias más importantes del modelo es que la dependencia de la intensidad de corriente límite por difusión total de la velocidad de rotación (a través de  $C_{O,s}$ ), es menos acusada para un electrodo particulado respecto de uno continuo, como se observa en la Figura A. 6. El comportamiento de un electrodo particulado se asemeja al de un electrodo continuo a medida que aumentan los parámetros  $k_2$ , (equilibrio desplazado hacia la adsorción)  $N$  o  $I_s$  (mayor recorrido libre de la especie adsorbida antes de ser desorbida),

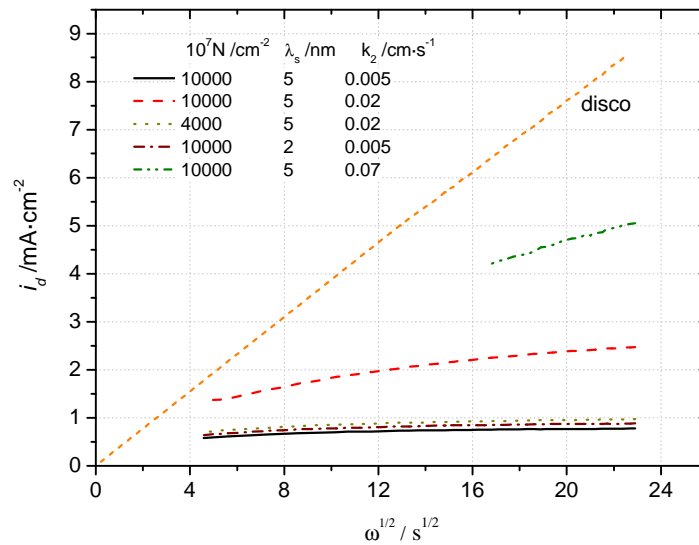


Figura A. 6. Corrientes límites por difusión calculadas como función de la velocidad de rotación,  $\Omega m$ , para un electrodo particulado a partir de las ecuaciones A.9, 15, 16 y 18 y para un electrodo de disco continuo (ecuación de Levich). Valores de los parámetros:  $C_O = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $n = 0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $D_O = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $n = 4$ ,  $r_0 = 10 \text{ nm}$ ,  $D_s = 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , el resto de parámetros se indican en la figura.

A partir de las figuras anteriores se observa que el parámetro  $I_s$  tiene una gran influencia en la corriente limitada por difusión final. Valores cercanos a 14 nm hacen que la intensidad  $i_d$  sea muy dependiente de la densidad de partículas o del radio de las mismas. Al ser  $I_s$  un parámetro característico del sustrato, es posible afirmar que la componente  $i_{s,s}$ , proveniente de la difusión a través de la superficie, puede representar un porcentaje elevado de la corriente total según sea el sustrato sobre el que se desarrolla el proceso.

Es interesante hacer notar que una corriente variable dependiente de la difusión aparece predicha por la teoría para un electrodo rotatorio continuo bajo condiciones de limitación por adsorción [A.3]. En este caso, el modelo se centra en la reducción de  $\text{O}_2$  sobre Pt y predice que para grados de adsorción del  $\text{O}_2$  muy bajos sobre el Pt,  $i_d$  puede variar siempre y cuando la adsorción sea un paso intermedio. Sin embargo, esta condición no se cumple fácilmente cuando se somete al sustrato a elevados sobrepotenciales, como ocurre en el rango de potenciales en los cuales se produce la limitación por difusión, cuando las reacciones de intercambio electrónicas son rápidas incluso para especies con bajo nivel de interacción. Esta es, probablemente, la razón por la cual las corrientes originadas por condiciones de limitación por difusión son altamente reproducibles en electrodos continuos, de acuerdo a la ecuación de Levich.

## Lista de símbolos

Símbolo	Descripción	Unidades
$C_O$	Concentración del reactivo O en el electrolito	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$
$C_{O,s}$	Concentración del reactivo O superficial	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$
$C_s$	Concentración del reactivo O adsorbido	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$
$D_e$	Constante de difusión en el electrolito	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_s$	Constante de difusión superficial	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$F$	Constante de Faraday	$96485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
$i$	Densidad de corriente total, ecuación (A. 1)	$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
$i_0$	Densidad de corriente de intercambio	$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
$i_d$	Densidad de corriente limitada por difusión	$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
$i_e$	Densidad de corriente debida a la difusión en el Electrolito, mecanismo 2, Figura A. 1	$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
$i_{e,d}$	$i_e$ limitada por difusión	$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
$i_{e,k}$	$i_e$ limitada por transferencia de carga	$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
$i_L$	Densidad de corriente limitada por difusión según la ecuación de Levich	$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
$i_s$	Densidad de corriente a través de la difusión superficial, mecanismo 1, Figura A. 1	$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
$i_{s,d}$	$i_s$ limitada por difusión	$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
$i_{s,k}$	$i_s$ limitada por transferencia de carga	$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
$i_{s,p}$	$i_s$ en una partícula	A
$i_{s,s}$	$i_s$ limitada por difusión superficial	$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
$k_0$	Constante de transferencia de carga irreversible	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
$k_1$	Constante de desorción	$\text{s}^{-1}$
$k_2$	Constante de adsorción	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
$K$	Constante de equilibrio adsorción/desorción ( $=k_2/k_1$ )	cm
$K_0$	Función de Bessel modificada de segunda especie	
$K_1$	Primera derivada de $K_0$	
$N$	Densidad de partículas	$\text{cm}^{-2}$
$n_c$	Número de electrones intercambiados en el paso limitante	-
$R$	Constante de los gases ideales	$8,314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$r$	Distancia radial a partir de una partícula	cm
$r_0$	Radio de una partícula	cm
$T$	Temperatura absoluta	K
$z$	Carga transferida	-
$\alpha$	Coeficiente de transferencia	-
$l_s$	Longitud típica de difusión superficial de la especie electroactiva	cm

$\eta$	sobrepotencial	V
$\nu$	Viscosidad cinemática	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$q$	Porcentaje recubierto de la superficie por las partículas	-
$w$	Velocidad angular de rotación	$\text{s}^{-1}$

### Referencias bibliográficas

A.1 MARTÍN, A.J., CHAPARRO, A.M., FOLGADO, M.A., RUBIO, J., DAZA, L., Rotating disk electrode analysis of oxygen reduction at platinum particles under limiting diffusion conditions. *Electrochimica Acta* 54, 2009, pp: 2209–2217

A.2 BARD,, A.J., FAULKNER, L.R., Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. John Wiley and Sons, New York, 1980.

A.3 DONG, Q. SANTHANAGOPALAN, S. WHITE, R.E. Simulation of the Oxygen Reduction Reaction at a Rotating Disk Electrode in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  including an Adsorption Mechanism, *Journal of the Electrochemical Society*. 154,2007, pp: A888-.A899

## Anexo B. Trabajos publicados basados en esta investigación.

En este anexo listan en orden cronológico los trabajos publicados durante el transcurso de esta tesis doctoral basados en exclusiva en resultados de la investigación. Dichos trabajos son citados en los capítulos correspondientes del cuerpo principal de la tesis.

### **Publicaciones en inglés:**

MARTÍN, A.J., CHAPARRO, A.M., DAZA, L. Electrochemical quartz crystal microbalance study of the electrodeposition of Co, Pt and Pt-Co alloy, *Journal of Power Sources*, 169, 2007, pp: 65-70.

MARTÍN, A.J., CHAPARRO, A.M., GALLARDO, B., FOLGADO, M.A., DAZA, L. Electrodeposition of Platinum on Carbon Black for Fuel Cell Application. *ECS Transactions*, 13 (10), 2008, pp: 13-18.

MARTÍN, A.J., CHAPARRO, A.M., GALLARDO, B., FOLGADO, M.A., DAZA, L., Characterization and single cell testing of Pt/C electrodes prepared by electrodeposition. *Journal of Power Sources*, 192, 2009, pp: 14-20.

MARTÍN, A.J., CHAPARRO, A.M., FOLGADO, M.A., RUBIO, J., DAZA, L. Rotating disk electrode analysis of oxygen reduction at platinum particles under limiting diffusion conditions, *Electrochimica Acta*, 54 (8), 2009, pp: 2209-2217.

### **Publicaciones en español:**

MARTÍN, A.J., CHAPARRO, A.M., DAZA, L., Caracterización de catalizadores para reducción de oxígeno basados en electrodepositos de Pt y Co, Libro de Comunicaciones del II Congreso Nacional de Pilas de Combustible CONAPPICE 2006, celebrado en Madrid, España, del 18 al 20 de octubre de 2006, pp: 123-126.

MARTÍN, A.J., CHAPARRO, A.M., DAZA, L., Estudio mediante balanza de cristal de cuarzo del electrodeposito de electrocatalizadores basados en Pt y Co para reducción de oxígeno, Libro de Comunicaciones del II Congreso Nacional de Pilas de Combustible CONAPPICE 2006, celebrado en Madrid, España, del 18 al 20 de octubre de 2006, pp: 157-160.

MARTÍN, A.J., CHAPARRO, A.M., GALLARDO, B., FOLGADO, M.A., DAZA, L., Preparación por electrodeposito y caracterización estructural de electrodos de Pt/C y PtCo/C. Libro de Comunicaciones del III Congreso Nacional de Pilas de Combustible CONAPPICE 2008, celebrado en Zaragoza, España, del 24 al 26 de septiembre de 2008, pp: 109-112.

CHAPARRO, A.M., MARTÍN, A.J., GALLARDO, B., FOLGADO, M.A., DAZA, L., Evaluación en monocelda de electrodos electrodepositados de Pt/C y PtCo/C. Libro de Comunicaciones del III Congreso Nacional de Pilas de Combustible CONAPPICE 2008, celebrado en Zaragoza, España, del 24 al 26 de septiembre de 2008, pp: 191-194.